BAND 110 AUGUST 1948 HEFT 2

KOLLOID ZEITSCHRIFT

FEB 11 '49

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

PROF. DR. LOTHAR HOCK, KROFDORF BEI GIESSEN

INHALT

Raphael Eduard Liesegang † 57

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Münster, A. (Frankfurt), Thermodynamik und Statistik hochmolekularer Lösungen I 58

Würstlin, F. (Ludwigshafen a. Rh.), Dielektrische Messung der Kettenbeweglichkeit von linearen hochmolekularen Substanzen (mit 3 Abb.) 71

Hauser, E. A. (Cambridge U.S.A.), und **le Beau D. S.** (St. Louis U.S.A.), Ultramikroskopie von Lyogelen (mit 14 Abb.) 78

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg (Vorstand: Prof. Dr. K. Freudenberg).

Zahn, H. (Badenweiler), und **Lautsch, W.** (Heidelberg), Röntgenstrukturuntersuchungen an Ligninen . . . 82

Lepeschkin, W. W. (Bethesda, Md. U. S. A.), Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung in trüben Medien 89

Aus dem Physikalischen Laboratorium der Optischen Werke C. A. Steinheil Söhne, München.

Brauer, P. (München), Über die Reflexion weißen Lichtes an mit mehreren dünnen Schichten bedecktem Glase (mit 3 Abb.) 93

Aus dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske AG. in der Reichsforschungsanstalt Insel Riems bei Greifswald.

Ruska, H. (Leopoldshöhe/Lippe), Der Einfluß der Zerschäumung von Tabakmosaik-Viruslösungen auf die Länge der Virusmoleküle (mit 3 Abb.) 97

Aus dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A.G und der chemischen Abteilung der früheren Reichsforschungsanstalt Insel Riems.

Ruska, H. und **C. Menze** (Leopoldshöhe/Lippe), Die Größe von Typhusbakteriophagen nach der Filtrationsendpunktbestimmung und dem elektronenmikroskopischen Bild (mit 3 Abb.) 103

Ammann-Brass, H. (Fribourg/Schweiz), Verfahren zur Kennzeichnung photographischer Gelatine (mit 4 Abb. und 15 Tafeln) I. Teil 105

Kruse, J. (Hamburg), Lichtmikroskopische Messung der Teilchengröße von Gummirußen (mit 18 Abb.) 125

Berichtigung: **Berger, A.**, Über kolloides Nickelhydroxyd (Kolloid-Z. 103, 185/1943) 132

Bücherbesprechungen 133

Referate:

I. Grenzschichtforschung 136

II. Film- und Fadenforschung 137

III. Kolloidforschung 139

IV. Methoden, Apparate, Analyse 140

V. Kosmische Physik, Mineralogie, Agrikulturchemie 141

VI. Biochemie und Medizin 142

VII. Technik 144

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Ammann-Brass, H., Verfahren zur Kennzeichnung photographischer Gelatine, II. Teil.
Elsaesser, V., Die mechanischen Vorgänge beim Spinnvorgang des Kupfer-Kunstseide-Streckspinnverfahrens.
Endell, J., Röntgenographischer Nachweis kristalliner Zwischenstände bei der Bildung von Cristolabit aus Kieselgur beim Erhitzen.
Enders, C., M. Tschapek und R. Glave, Vergleichende Untersuchungen einiger kolloider Eigenschaften.
Flaschner, L., und W. Kast, Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des Verhältnisses von kristalliner und amorpher Substanz in Zellulosefasern.
Frömel, W., Die Bodenkörperregel bei Huminsäuren aus Moorböden.
Gruner, E., Die osmotische und zeolithische Bindung der flüchtigen Phase.
Gundermann, E., Über die Kolloide in technischen Zuckerlösungen.
Jebsen-Marwedel, H., Kapillare Hydrodynamik an löslichen Flüssigkeitspaaren als Folge „negativer Oberflächenspannung".
Kröner, W., und W. Hönsch, Die Entfärbung von Stärkehydrolysaten mit Kunstharzen.
Lauer, K., W. Mansch und B. Meske, Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 9. Mitteilung: Die elastischen Eigenschaften von Zellulosefasern.
Lauer, K., O. Wilde und O. Dobberstein, Der Zustand der Zellulose in Lösungen.
Müller, F. H., Hochmolekulare Thixotropie.
Münster, A., Über einige Eigenschaften gelöster Fadenmoleküle. IV. Mitteilung.
Ramsauer, R., Physikalische Probleme der Grenzschichttreibung. Teil I: Die Zusammenhänge zwischen Reibungsbeiwert und Normallast bei der Grenzschichttreibung. Teil II: Energetische Betrachtungen zur Grenzschichttreibung. Teil III: Verschleiß und Grenzschichttreibung.
Reuther, H., Über die Beeinflussung der Stabilität von Aerosolen.
Ruska, H., Zur Frage der Potenzierung von Bakteriophagenlösungen durch Zerschäumen.
Thiele, H., Viskosität und Gelbildung der Graphitsäure.
Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Systeme. XII. Zur Frage der Kavitation.
Umstätter, H., und H. Flaschka, Strukturmechanik zähelastischer Kontinua. XI.
Umstätter, H., H. Flaschka und H. Völker, Strukturmechanik rheonomer Systeme. XIV. Zur Theorie des Filter-Effektes.
Umstätter, H., und I. Hansen-Dannewitz, Zur Kinetik präkristalliner Phasen. Strukturmechanik zähelastischer Kontinua XIII.
Wannow, H. A., und Fr. Thormann, Beitrag zur Bestimmung der Kettenlängenverteilung der Zellulose.
Wekua, K., und F. Wachholtz, Über die Porenbildung in Chlorkautschukanstrichen.
Weineck, E., Aggregation und Desaggregationsvorgänge beim Ultravirus.
Winkler, E., L. Flaschner und W. Kast, Orientierung und Festigkeit von Zellulosefasern.
Zahn, H., Beitrag zur Stereochemie des Kollagens.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden vom Herausgeber sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Abbildungen können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Jahrgang, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, redaktionelle Mitteilungen, Bücherbesprechungen sind an Herrn **Professor Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen,** einzusenden.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 6 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 20,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an **den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim,** Einbaumstraße 2, Fernruf 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Otto Specht, Frankfurt a. M.-Eschersheim,** Häberlinstraße 45, Fernruf 54064 (Postscheck Frankfurt a. M. 58183) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M., können auf nachstehende Konten geleistet werden: Hessische Bank Frankfurt a. M. Nr. II 49829 oder Postscheck Hessische Bank Frankfurt a. M. 500 zu Gunsten Verlag Dr. Dietrich Steinkopff oder Nassauische Landesbank Höchst-Griesheim Nr. 107879. — Bezieher aus der Ostzone richten ihre Zahlungen an **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-A 53,** Loschwitzer Str. 32, Postscheck Dresden 17417.

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. — Lizenz Nr. US-W-2040 — Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Krofdorf bei Gießen — Auflage 1400 — Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM. 20,— Printed in Germany

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 110 August 1948 Heft 2

Wir freuen uns, daß endlich auch die Kolloid-Zeitschrift wieder erscheinen kann. Getreu den Grundsätzen, die auch nach Wo. Ostwalds Tod gewahrt wurden, hoffen wir, die Zeitschrift auch künftig als maßgeblichen Sammelpunkt der einschlägigen Forschungsarbeiten zu erhalten und sie immer weiter den Forderungen der Forschung anzupassen.

Die alten Mitarbeiter bitten wir um ihre weitere Mitwirkung; darüber hinaus hoffen wir auf ständig wachsende Mitarbeit aus der jüngeren Forschergeneration und den weiten Kreisen unserer Leser im In- und Ausland.

Es ist unser Ziel, Tradition und Fortschritt unseres Gebietes zu vereinen und endlich wieder der internationalen Arbeit auf allen Gebieten der Kolloidwissenschaft zu dienen. Zeitbedingte Unzulänglichkeiten baldigst zu überwinden, wird unser ernstes Bestreben sein.

Die fortlaufende Numerierung im Anschluß an die zuletzt erschienene Ausgabe von Band 110, Heft 1 (Januar 1945) erfolgt, um auch bibliographisch den Anschluß zu finden. Das Material für das Februarheft 1945 war kurz vor Druckbeginn durch Kriegseinwirkung restlos vernichtet worden.

Herausgeber und Verlag

Raphael Eduard Liesegang †

Am 13. November 1947 verstarb in Bad Homburg plötzlich und unerwartet mitten aus seinem wissenschaftlichen Schaffen heraus der älteste und treueste Freund und Mitarbeiter sowie Herausgeber des Referatenteils der „Kolloid-Zeitschrift", der Leiter des Kolloid-Instituts der Universität Frankfurt a. M. Dr. phil. h. c., Dr. med. h. c. Raphael Eduard Liesegang kurz nach seinem 78. Geburtstag. Wenige Tage vor seinem Tode noch hatte er in eingehenden Beratungen gemeinsam mit den bisherigen Herausgebern und dem Verlag die Möglichkeiten und Wege zum Wiedererscheinen der „Kolloid-Zeitschrift" erneut erörtert. Dieser Frage hatte er schon seit Kriegsende seinen Rat und seine Förderung gewidmet. Mit der diesem einzigartigen Manne besonders eigenen Hilfsbereitschaft hatte er sich sogar bereit erklärt, unter Hintansetzung eigener Pläne und Arbeiten zur Überwindung der durch die Zeitlage aufgetretenen Schwierigkeiten gegebenenfalls die Herausgabe der gesamten Zeitschrift selbst zu übernehmen. Ungeachtet seines hohen Alters und seiner eigenen vielseitigen wissenschaftlichen Arbeiten war er auch hier wieder zu stiller aber tatkräftiger Hilfe bereit, wobei er in bekannter Bescheidenheit alle Rücksichtnahme auf seine Person zurücksetzte.

Die Vorbereitungsarbeiten zum Wiedererscheinen der „Kolloid-Zeitschrift" hat Liesegang somit ausschlaggebend beeinflußt. Die Dankbarkeit der „Kolloid-Zeitschrift" für seine unermüdliche Hilfe und Treue ist damit weiterhin gewachsen. In bescheidener Weise fand sie Ausdruck in Gedenkworten und einer Festschrift schon bei früheren Gelegenheiten[1]). Verlag und Redaktion hoffen, in einem späteren Heft noch näher auf Liesegangs Arbeiten und ihre Bedeutung für die Kolloidik sowie für die vielen Grenzgebiete in Zusammenwirken mit seinen wissenschaftlichen und persönlichen Freunden und Schülern eingehen zu können, denn ein einzelner vermag der Bedeutung dieses universellen Geistes nicht gerecht zu werden.

Die Kolloid-Gesellschaft, die ihre Arbeit noch nicht wieder aufnehmen konnte, verliert in Liesegang ihren mehrfachen Preisträger und wohl ihr international bekanntestes Mitglied. Von ihren Vorstandsratsmitgliedern schrieben aus den Vereinigten Staaten von Amerika Professor Martin H. Fischer-Cincinnati: „His kind does not have followers", aus Großbritannien Professor F. G. Donnan, Hartlip (Roseneath): „We have all a very high opinion of the personality of Dr. Liesegang and his

[1]) *Kolloid-Z.* **109**, *H. 2, 61 (1944); 89, H. 2, 105 (1939); 49, H. 3, 221 (1929).*

famous scientific work". In schönen Worten kennzeichnet Professor E. A. Hauser, Boston/Mass., R. E. Liesegangs Bedeutung für die Wissenschaft der ganzen Welt in seinem Nachruf im „Journal of Chemical Education"[2]) *„Anyone familiar with the German literature on Chemistry, geology, biology and medicine will agree with me that science has lost one of it's most outstanding personalities . . . We have lost in Raphael Eduard Liesegang a man whose entire life was devoted to science. If we follow his example and apply our devotion to science to safeguard humanity from destruction, we will not only follow in his footsteps, but will also have erected the memorial he deserves."*

Darf auch die Kolloidwissenschaft als das Arbeitsgebiet gelten, dem Liesegang wohl den Hauptteil seines wissenschaftlichen Schaffens gewidmet hat, so sind doch auch zahlreiche andere Gebiete der Wissenschaft und Technik zum Teil durch bemerkenswert frühzeitige, grundlegende Forschungen von ihm beeinflußt worden[3]). *Doch wollen wir an dieser Stelle der vorbereiteten Bibliographie seiner gesamten Arbeiten nicht vorgreifen. Von seiner umfassenden und unermüdlichen Referiertätigkeit werden auch die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift" noch Zeugnis ablegen; war es doch Liesegang als einem der ersten gelungen, die zwangsweise eingetretene geistige Abgetrenntheit der deutschen Wissenschaft schon weitgehend zu überwinden und Zugang zu vielen neuen Veröffentlichungen des Auslandes zu finden.*

Daß dieser große Mensch und Wissenschaftler sein Leben lang mit der „Kolloid-Zeitschrift" in besonders enger Weise verbunden war, erfüllt uns mit ehrfurchtsvollem Dank, zugleich aber auch mit der Verpflichtung, in seinem Sinne und insbesondere mit der bei ihm vorbildlichen anspruchslosen Hingabe die Weiterführung seines wissenschaftlichen Werkes zu erstreben.

Herausgeber und Verlag der Kolloid-Zeitschrift
zugleich auch für die Kolloid-Gesellschaft

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Thermodynamik und Statistik hochmolekularer Lösungen. I

Zusammenfassende Darstellung der neueren, insbesondere ausländischen Forschung

Von Arnold Münster

(Eingegangen am 12. März 1948.)

Bezeichnungen.

G = Thermodynamisches Potential, freie Energie nach Gibbs, freie Enthalpie.
F = freie Energie nach Helmholtz.
H = Wärmeinhalt, Enthalpie.
S = Entropie.
T = absolute Temperatur.
P = osmotischer Druck.
R = Gaskonstante.
μ_i = chemisches Potential der Komponente i.
μ_i^* = chemisches Potential pro Molekül der Komponente i.
s_i = partiale molare Entropie der Komponente i.
H_i = partialer molarer Wärmeinhalt der Komponente i.
V_i = partiales molares Volumen der Komponente i.
a_i = Aktivität der Komponente i.
p_i = Dampfdruck der Komponente i.
p_{oi} = Dampfdruck der reinen Komponente i.
M_i = Molekulargewicht der Komponente i.
n_i = Molzahl der Komponente i.
N_i = Molenbruch der Komponente i.
$\mathcal{N}_i^*$ = Volumenbruch der Komponente i.
$\Delta\mu_2$ = freie Energie der Verdünnung.
Δs_2 = Verdünnungsentropie.
ΔH_2 = Verdünnungswärme.
c_g = Gewichtskonzentration der gelösten Substanz in g/l.
Ξ = große Verteilungsfunktion (grand partition function).
Ξ^* = Summand der großen Verteilungsfunktion.
$B(T)$ = Verteilungsfunktion der potentiellen Energie des Gesamtsystems.
E = potentielle Energie des Gesamtsystems.
$d\tau$ = Volumenelement des Konfigurationsraumes.
k = Boltzmannsche Konstante.
$f_i(T)$ = Verteilungsfunktion der inneren und kinetischen Energie der Komponente i.
λ_i = absolute Aktivität der Komponente i.
v_i = effektives freies Volumen pro Molekül der Komponente i.
N_i = Molekülzahl der Komponente i.
$g(N_1,N_2)$ = Kombinationsfaktor der binären Lösung.
z = mittlere Koordinationszahl.
qz = Zahl der einem gelösten Molekül direkt benachbarten Gitterpunkte.
w_{ii} = Wechselwirkungsenergie zwischen zwei unmittelbar benachbarten Gitterpunkten, die beide von Molekülen (oder Submolekülen verschiedener Moleküle) der Komponente i besetzt sind.
n = Zahl der von einem gelösten Molekül besetzten Gitterpunkte; Polymerisationsgrad.

[2]) *Im Druck.*

[3]) *Vgl. die Nachrufe B. Rajewsky, Physikalische Blätter* **3**, *H. 11, 391 (1947); E. K. Rideal, Nature* **14** *(1948); Th. Steinkopff, Pharmazeutische Zentralhalle* **86**, *H. 12, 355 (1947), SNG., Natur und Volk* **78**, *113 (1948); H. R., Kosmos* **6**, *141 (1948); A. Policard, La Presse Médicale* **3**, *36 (1948).*

σ = Symmetriezahl.
ϱ = Zahl der Konfigurationen eines Moleküls, wenn ein Baustein in einem bestimmten Gitterpunkt fixiert ist.
Λ = Zahl der virtuellen Moleküle.
α_n = Störungsparameter.
G^* = lokale Verteilungsfunktion des Betheschen Näherungsverfahrens.
$\varepsilon_0, \varepsilon_1$ = Bethe-Parameter.
Θ = Bruchteil der besetzten Plätze eines 2-dimensionalen Gitters.

Im allgemeinen bezieht sich der Index 1 auf die gelöste Substanz, der Index 2 auf das Lösungsmittel. Wenn Buchstaben in anderer Bedeutung gebraucht werden, ist dies im Text erwähnt.

I. Einleitung.

Die Lösungen hochmolekularer Substanzen zeigen bekanntlich auch bei den niedrigsten Konzentrationen sehr starke Abweichungen von den Gesetzen der idealen Lösung. Im besonderen gehorcht ihr osmotischer Druck nicht dem van't Hoffschen Gesetz

$$P = \frac{RT}{M_1} c_g, \tag{1}$$

sondern zeigt einen viel stärkeren Anstieg mit der Konzentration. Gl. (1) kann daher nicht unmittelbar zur Berechnung des Molekulargewichtes der gelösten Substanz verwendet werden, sondern erst nach Extrapolation der Meßdaten auf unendliche Verdünnung. Dabei sind jedoch zuvor noch zwei Fragen zu klären: 1. Gilt Gl. (1) tatsächlich als Grenzgesetz für unendliche Verdünnung? 2. Welches ist die wirkliche Konzentrationsfunktion des osmotischen Druckes, nach der man extrapolieren muß? Die zuverlässige Beantwortung beider Fragen kann nur durch eine exakte Theorie der hochmolekularen Lösungen, die auf den Prinzipien der Thermodynamik und der statistischen Mechanik beruht, erfolgen. Die Bemühungen darum blieben längere Zeit erfolglos. Es wurden zwar verschiedene Formeln für den osmotischen Druck aufgestellt und zur Berechnung des Molekulargewichtes verwendet, so von Wo. Ostwald[1]) die Beziehung

$$P = \frac{RT}{M_1} c_g + B c_g^{\nu} \tag{2}$$

wo B von der Konzentration unabhängig und $\nu \approx 2$ ist, von G. V. Schulz[2]) die Gleichung

$$P = \frac{RT}{M_1} \frac{c_g}{1 - s^* c_g} \tag{3}$$

mit

$$s^* = \sqrt[\nu]{k^*/P} \tag{3a}$$

wo die Größen ν und k^* empirisch bestimmt werden und für ein gegebenes Lösungsmittel innerhalb einer polymerhomologen Reihe konstant sind. Zur Deutung dieser Beziehungen wurde von beiden Autoren die Solvatation im Zusammenhang mit den Quellungserscheinungen herangezogen, während Haller [3, 4]) versuchte, Gl. (2) auf einem anderen Wege aus der Solvatation abzuleiten. Andererseits unternahm es Haller[5]), die Gl. (2) aus der inneren Beweglichkeit der Fadenmoleküle zu begründen. Qualitativ wurde dieser Gedanke von K. H. Meyer[6]) weiter verfolgt und später nochmals von Powell, Clark und Eyring[7]) quantitativ formuliert. Die Unzulänglichkeit dieser älteren Versuche wurde jedoch insbesondere von E. Hückel[8]), Huggins[9]) und Gee[10]) nachgewiesen.

Unter diesen Umständen war es ein glückliches und folgenreiches Zusammentreffen, daß gerade zu dieser Zeit von einem anderen Gebiete der physikalischen Chemie, nämlich von der Thermodynamik und statistischen Mechanik her, die Grundlagen der Theorie der idealen Lösung diskutiert wurden[11–14]). Guggenheim[14]) wies auf die Möglichkeit hin, daß Verschiedenheit der Molvolumina bei den Komponenten einer Mischung Abweichungen vom Raoultschen Gesetz bedingen könne. Die erste exakte Behandlung des Problems nach den Methoden der statistischen Mechanik wurde von Fowler und Rushbrooke[15]) gegeben. Sie behandelten den Fall einer Mischung von Monomeren und Dimeren (Hantelmolekülen) und fanden in der Tat, daß allerdings kleine Abweichungen vom Raoultschen Gesetz hier auftreten müssen. Damit war der lange gesuchte Schlüssel zum Verständnis der hochmolekularen Lösungen gefunden. Seit dem Beginn der vierziger Jahre ist das Problem in zahlreichen Arbeiten vor allem in Amerika, England und Deutschland untersucht worden; die Theorie vermag heute schon qualitativ ein ziemlich vollständiges Bild des Gebietes zu geben. In einer Reihe von Fällen ist auch bereits quantitativ gute Übereinstimmung erzielt worden. Doch befindet sich hier die Diskussion noch in vollem Fluß.

II. Allgemeine Grundlagen.

a) Thermodynamik[16]).

Das thermodynamische Potential (freie Enthalpie, freie Energie nach Gibbs) einer Lösung ist definiert durch die Gleichung

$$G = H - TS. \tag{4}$$

Wir wollen im folgenden die Betrachtung auf die partialen Größen des Lösungsmittels beschränken, was durch die experimentellen Methoden nahegelegt wird. Wählen wir das reine Lösungsmittel als Normalzustand[17]), so haben wir für die freie Energie der Verdünnung wegen

$$\mu_2 = \frac{\partial G}{\partial n_2}, \quad H_2 = \frac{\partial H}{\partial n_2}, \quad s_2 = \frac{\partial S}{\partial n_2} \tag{5}$$

die Beziehung

$$\Delta\mu_2 = \Delta H_2 - T\,\Delta s_2 = RT \ln a_2. \tag{6}$$

Es ist

$$\Delta s_2 = -\frac{\partial \Delta\mu_2}{\partial T}, \qquad \Delta H_2 = \frac{\partial(\Delta\mu_2/T)}{\partial(1/T)} \tag{7}$$

und somit

$$\Delta\mu_2 - T\frac{\partial \Delta\mu_2}{\partial T} = \Delta H_2 \tag{8}$$

(Gibbs-Helmholtzsche Gleichung). Die Integration ergibt

$$\Delta\mu_2 - RT\eta = -T\int_{\infty}^{T}\frac{\Delta H_2}{T^2}\,dT \tag{9}$$

wo $R\eta$ die Integrationskonstante ist. Sie bezeichnet die durch die Temperatur dividierte freie Energie der Verdünnung bei unendlich hoher Temperatur, weil ΔH_2 hier gegen Null konvergiert. Da η von der Temperatur unabhängig ist, gilt auch bei endlichen Temperaturen

$$\Delta\mu_2 = RT\eta \qquad (\Delta H_2 = 0). \tag{10}$$

Ist im besonderen $\eta = \ln N_2$, so sprechen wir von einer idealen Lösung. Für diese gilt somit bei Berücksichtigung von Gl. (7)

$$\Delta\mu_2 = RT\ln N_2, \quad \Delta s_2 = -R\ln N_2, \quad \Delta H_2 = 0 \tag{11}$$

oder nach Gl. (6)

$$a_2 = N_2. \tag{11a}$$

Den allgemeineren Fall $\eta \neq \ln N_2$ bezeichnet man nach K. H. Meyer und van der Wyk[18]) als athermische Lösung. Hier ist somit

$$\Delta\mu_2 = RT\ln N_2, \quad \Delta s_2 \neq R\ln N_2, \quad \Delta H_2 = 0. \tag{12}$$

Wir führen nun für das Integral in Gl. (9) die Abkürzung $-R\varphi$ ein und können dann schreiben

$$\Delta\mu_2 = RT(\eta + \varphi). \tag{13}$$

Daraus folgt mit Gl. (7)

$$\Delta s_2 = -R\left(\eta + \varphi + T\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right) \tag{14}$$

und

$$\Delta H_2 = -RT^2\frac{\partial\varphi}{\partial T}. \tag{15}$$

Die reguläre Lösung wird nach Hildebrand[19]) definiert durch die Gleichungen

$$\Delta s_2 = -R\ln N_2, \quad \Delta H_2 \neq 0. \tag{16}$$

Man sieht aus Gl. (14) und (15), daß dies nur in seltenen Ausnahmefällen exakt zutreffen kann, doch sind die Abweichungen häufig klein im Verhältnis zur Meßgenauigkeit. In der statistischen Mechanik allerdings ersetzt man die erste der Definitionen (16) durch die strengere $\eta = \ln N_2$ (streng reguläre Lösung). Alle Lösungen, welche nicht unter die vorstehenden Definitionen fallen, nennen wir irregulär[18]). Für diese gilt also

$$\Delta s_2 \neq -R\ln N_2, \quad \Delta H_2 \neq 0. \tag{17}$$

Wegen

$$a_2 = \frac{p_2}{p_{o_2}} \tag{18}$$

erhalten wir aus Gl. (6) und (13) unmittelbar für den Dampfdruck

$$\frac{p_2}{p_{o_2}} = \exp(\eta + \varphi). \tag{19}$$

Für die ideale Lösung geht diese Beziehung in das Raoultsche Gesetz

$$\frac{p_2}{p_{o_2}} = N_2 \tag{19a}$$

über. Der osmotische Druck ist gegeben durch

$$\Delta\mu_2 = -\int_{p}^{p+P} V_2\,dp = -\overline{V}_2 P. \tag{20}$$

Dies liefert mit Gl. (13)

$$P = -\frac{RT}{\overline{V}_2}(\eta + \varphi) = -\frac{RT}{\overline{V}_2}\eta + \frac{T}{\overline{V}_2}\int_{\infty}^{T}\frac{\Delta H_2}{T^2}dT. \tag{21}$$

Für die ideale Lösung folgt daraus

$$P = -\frac{RT}{\overline{V}_2}\ln N_2 = -\frac{RT}{\overline{V}_2}\ln(1 - N_1). \tag{21a}$$

Bei niedrigen Konzentrationen ($N_1 \ll 1$) geht diese Gleichung in das van't Hoffsche Gesetz Gl. (1) über.

b) Statistische Mechanik.

Die statistische Behandlung der Lösungen geht zweckmäßig aus von der großen Verteilungsfunktion (grand partition function)[20]) des Systems, die wir für eine beliebige Zahl von Komponenten in der Form schreiben

$$\Xi = \sum_{N_1}\ldots\sum_{N_i} B(T)\prod_i \xi_i^{*N_i} = \sum_{N_1}\ldots\sum_{N_i}\Xi^* \tag{22}$$

wo

$$\xi_i^* = \lambda_i f_i(T) \tag{23}$$

ist und die absoluten Aktivitäten λ_i durch die Gleichung

$$\mu_i^* = kT\ln\lambda_i \tag{24}$$

definiert sind. Ferner gilt

$$B(T) = \int\cdots\int \exp(-E/kT)\,d\tau \tag{25}$$

wo das Integral über den Konfigurationsraum der kondensierten Phase zu erstrecken ist. Von Gl. (22) kann man den Übergang zur Thermodynamik auf eine zweifache Weise vollziehen, wie dies auch sonst der Fall ist. Entweder bestimmen wir das thermodynamische Gleichgewicht aus den Mittelwerten der N_i, für welche die Gleichungen

$$\overline{N}_i = \xi_i^*\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\xi_i^*} \tag{26}$$

gelten, oder wir berücksichtigen nur den maximalen Term der Summe, der durch das Gleichungssystem

$$\frac{\partial\ln\Xi^*}{\partial N_i} = 0 \tag{27}$$

festgelegt ist. Beide Wege führen praktisch zu dem gleichen Ergebnis. Im ersten Falle wird die freie Energie nach Helmholtz für die kondensierte Phase

$$F = -kT\left[\sum_i \bar{N}_i \left(\ln \frac{f_i(T)}{\bar{N}_i} + 1\right) + \ln B(T)\right]. \quad (28)$$

Bei dem zweiten Verfahren erhält man aus

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \ln B(T) + \ln f_i(T) = -\ln \lambda_i \quad (29)$$

mit Gl. (24) die chemischen Potentiale oder wegen

$$\lambda_i = p_i / kT f_i(T) \quad (30)$$

direkt die Dampfdrucke. Im folgenden werden wir die Mittelwerte der N_i nicht mehr besonders kennzeichnen. Das eigentliche statistische Problem besteht somit, wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, in der Ermittlung der Funktion $B(T)$. Die Grundlage dafür bildet die Annahme, daß sich jede Konfiguration des Systems darstellen läßt als eine Überlagerung zwischenmolekularer Schwingungen usw. mit den „Standard-Konfigurationen", die man durch Besetzung der Plätze eines quasi-kristallinen Gitters erhält[12, 13, 15]). Naturgemäß dürfen wir diesem nur eine Nahordnung und eine mittlere Koordinationszahl z zuschreiben. Zweifellos werden durch diesen Ansatz die Verhältnisse in flüssigen Gemischen noch nicht exakt erfaßt. Es ist jedoch bisher nicht gelungen, die Größe des dadurch entstehenden Fehlers abzuschätzen. Immerhin wird man sagen dürfen, daß derselbe bei der Berechnung von $\Delta\mu_2$, Δs_2 und ΔH_2 nicht wesentlich ins Gewicht fallen wird, wenn das Lösungsmittel in der Lösung annähernd den gleichen Ordnungszustand besitzt wie in der reinen Phase. Größere Moleküle werden bei der Anwendung des Gittermodells in n Bausteine (Submoleküle) zerlegt, von denen jedes einen Gitterplatz besetzt. Dieses Verfahren ist in der Praxis nicht ganz willkürfrei, wodurch eine weitere Unsicherheit entsteht. Bei Hochpolymeren geht man im allgemeinen so vor, daß man für n den Polymerisationsgrad einsetzt und mit jedem Molekül des Lösungsmittels einen Gitterplatz besetzt. Man kommt damit gewöhnlich zu brauchbaren Ergebnissen, doch bedarf das Problem noch weiterer Klärung. Miller[21–23]) hat kürzlich die Frage untersucht, ob bei dem System Kautschuk-Benzol dadurch ein Fehler entsteht, daß man die Benzolringe und die stäbchenförmigen Isoprenreste gleichberechtigt auf die Gitterplätze verteilt. Er kommt zu dem Ergebnis, daß dieser Fehler im Verhältnis zur Meßgenauigkeit nicht in Betracht kommt.

Bisher sind nahezu alle statistischen Arbeiten über Lösungen auf der Grundlage des Gittermodells durchgeführt worden. Erst in neuester Zeit ist von McMillan und J. E. Mayer[24]) eine Methode entwickelt worden, welche diesen Ansatz vermeidet. Dieselbe wurde von Zimm[25]) auf die Lösungen der Hochpolymeren angewandt. Im Rahmen dieser Darstellung kann aber darauf nicht näher eingegangen werden.

III. Theorie der athermischen Lösung.

Die athermische Lösung können wir statistisch dadurch definieren, daß alle Standard-Konfigurationen die gleiche potentielle Energie besitzen und die Verteilungsfunktionen der inner- und zwischenmolekularen Schwingungen usw. für alle Standard-Konfigurationen gleich sind. Wenn wir uns zunächst auf binäre Systeme beschränken, lautet die große Verteilungsfunktion

$$\Xi_{ath} = \sum_{N_1 N_2} \sum g(N_1, N_2) \exp\left[-\frac{1}{2}(q z w_{11} N_1 + z w_{22} N_2)/kT\right] \left[v_1 f_1(T) \lambda_1\right]^{N_1} \left[v_2 f_2(T) \lambda_2\right]^{N_2} \quad (31)$$

und es ist

$$\frac{\partial}{\partial N_2} \ln g(N_1, N_2) - \frac{z w_{22}}{2kT} + \ln v_2 f_2(T) = -\ln \lambda_2. \quad (32$$

Das statistische Problem besteht also in der Berechnung des Kombinationsfaktors $g(N_1, N_2)$. Ist der Polymerisationsgrad $n = 1$, so führt dies auf eine einfache und exakt lösbare Aufgabe der Kombinationsrechnung. Man erhält

$$g(N_1, N_2) = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}. \quad (33)$$

Daraus folgen ohne weiteres die Gesetze der idealen Lösung. Ist dagegen $n > 1$, so kann das Problem nur näherungsweise gelöst werden. Hierfür sind verschiedene Methoden ausgearbeitet worden, die wir der Reihe nach besprechen wollen.

a) Die Auffüllmethode.

Das Prinzip dieser Methode, die bereits von Boltzmann[26]) in der Gastheorie sowie von Fowler und Rushbrooke[15]) in ihrer grundlegenden Arbeit benutzt wurde, besteht in der Anwendung auf unser Problem darin, daß in das gedachte Gitter zunächst die gelösten Moleküle einzeln eingefüllt werden. Dabei wird für jedes Molekül die Zahl der sich ergebenden Anordnungsmöglichkeiten berechnet. Die Moleküle des Lösungsmittels kommen zum Schluß auf die noch freien Gitterplätze. Es ist dann das Produkt über alle Anordnungsmöglichkeiten zu bilden und noch durch $N_1! N_2!$ zu dividieren.

Als Beispiel für die Anwendung der Methode betrachten wir zunächst eine Lösung von Kugelmolekülen[27]). Da es $N_2 + nN_1$ Gitterplätze gibt, haben wir für den zentralen Baustein des ersten Kugelmoleküls $N_2 + nN_1$ Anordnungsmöglichkeiten, für den zweiten (einen der dem zentralen Baustein benachbarten Bausteine) noch z Möglichkeiten und für den dritten (einen der übrigen, der nicht mit dem ersten und zweiten in grader Linie liegt) y Möglichkeiten, wobei y von der Symmetrie des Moleküls abhängt. Für alle

übrigen n-3 Bausteine gibt es dann nur noch je eine Anordnungsmöglichkeit. Für den zentralen Baustein des zweiten Moleküls ist die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten $N_2 + nN_1 - 8n$. Er muß nämlich außerhalb einer Kugel vom Radius $2r$ (wenn r der Molekülradius ist) um den Mittelpunkt des ersten Moleküls liegen, weil sonst die Moleküle sich überschneiden würden. Für die weiteren Bausteine haben wir auch hier z, bzw. y, bzw. 1 Möglichkeiten. Der erste Baustein des dritten Moleküls hat $N_2 + nN_1 - 2 \cdot 8n + m_{12}$ Anordnungsmöglichkeiten. Hier ist m_{12} die mittlere Zahl der Gitterplätze, die zwei Kugeln vom Radius $2r$ gemeinsam sind, wobei vorausgesetzt wird, daß der Abstand der Mittelpunkte nicht kleiner als 2r wird. Für den zweiten und alle weiteren Bausteine hat man wieder die gleicher Zahlen wie vorher. Für den ersten Baustein des vierten Moleküls ist die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten $N_2 + nN_1 - 3 \cdot 8n + m_{12} + m_{13} + m_{23} - m_{123}$, wo m_{13} und m_{23} analog zu m_{12} definiert sind und m_{123} die mittlere Zahl der Plätze ist, die drei Kugeln vom Radius $2r$ gemeinsam sind, wenn der Abstand ihrer Mittelpunkte nicht kleiner als $2r$ wird. In sehr verdünnten Lösungen können wir alle m vernachlässigen und haben dann einfach

$$g(N_1,N_2) = \frac{(8n)^{N_1}}{N_1!} \frac{\left(\frac{N_2+nN_1}{8n}\right)!}{\left(\frac{N_2+nN_1}{8n}-N_1\right)!} \tag{34}$$

Wir können auf diesen Ausdruck die Stirlingsche Formel anwenden und erhalten mit Gl. (32), (24) und (7) die Verdünnungsentropie. Da wir nur die I. Näherung betrachten, muß der auftretende Logarithmus entwickelt und die Entwicklung mit dem quadratischen Gliede abgebrochen werden. Dann ergibt sich

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{n}(1 + 4N_1^*). \tag{35}$$

Diese Gleichung ist ebenfalls nach der Auffüllmethode von G. V. Schulz[28]) und Münster[29]), mittels der Methode der virtuellen Moleküle (s. IIIb) von Münster[30])*) sowie nach der erwähnten neuen Methode von Zimm[25]) abgeleitet worden.

Wir wollen noch die II. Näherung betrachten. Sie erfordert die Berechnung der Größen m_{ii}. Wir beginnen mit m_{12}. Wenn sich die Mittelpunkte zweier Kugeln vom Radius $2r$ im Abstand s befinden, so ist die Zahl m_s der Gitterplätze, die beiden gemeinsam sind, gleich dem Produkt aus dem Volumen zweier Kugelkalotten der Höhe $2r - s/2$ und der Dichte der Gitterplätze, somit

$$m_s = \frac{2\pi}{3}\left(2r - \frac{s}{2}\right)^2\left(4r + \frac{s}{2}\right)n \Big/ \frac{4\pi}{3} r^3 = n\left(8 - \frac{3s}{r} + \frac{s^3}{16r^3}\right). \tag{36}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß die beiden Zentren einen Abstand zwischen s und $s + ds$ haben, ist

$$dp_s = 4\pi s^2 ds \Big/ \frac{N_2 + nN_1 - 8n}{n} \frac{4\pi}{3} r^3 = \frac{3n s^2 ds}{(N_2 + nN_1 - 8n) r^3}. \tag{37}$$

Aus Gl. (36) und (37) folgt

$$m_{12} = \int_{s=2r}^{s=4r} m_s dp_s = \frac{34 n^2}{N_2 + nN_1 - 8n}. \tag{38}$$

Analog erhält man

$$m_{13} = m_{23} = \frac{34 n^2}{N_2 + nN_1 - 2 \cdot 8n}. \tag{39}$$

Damit wird

$$g(N_1,N_2) = \frac{(N_2 + nN_1)^{N_1}}{N_1!} \prod_{i=0}^{N_1-1} \left[1 - \frac{8in}{N_2 + nN_1} + \frac{34 n^2}{N_2 + nN_1} \sum_{n=1}^{n=i-1} \frac{h}{N_2 + nN_1 - 8hn}\right] \tag{40}$$

Daraus folgt

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{n}(1 + 4N_1^* + 10N_1^{*2}). \tag{41}$$

G. V. Schulz[28]), der auf einem etwas anderen Wege die II. Näherung berechnet hat, findet

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{n}(1 + 4N_1^* - 8{,}06N_1^{*2}). \tag{41a}$$

Hier wurde versehentlich die geometrische Formel für den Kugelsektor statt der für die Kugelkalotte benutzt. Eine Nachrechnung durch den Verfasser dieses Berichtes ergab ebenfalls Gl. (41). In guter Übereinstimmung damit liefert die Methode der virtuellen Moleküle[31])

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{n}(1 + 4{,}5N_1^* + 8{,}9N_1^{*2}). \tag{41b}$$

Huggins[27]) hat auch die höheren Näherungen noch berechnet, doch kann darauf hier nicht näher eingegangen werden.

Als zweites Beispiel für die Anwendung der Auffüllmethode betrachten wir eine Lösung von Fadenmolekülen[9], [27]). Für den ersten Baustein des ersten Moleküls haben wir wieder $N_2 + nN_1$ Anordnungsmöglichkeiten, für den zweiten z und für den dritten und alle weiteren je $y \leqq z-1$, wo y von dem Grade der inneren Beweglichkeit des Fadenmoleküls abhängt*).

Dabei ist jedoch vernachlässigt, daß im Falle starker Beweglichkeit für den vierten und alle weiteren Bausteine y dadurch verkleinert wird, daß an sich zugängliche Gitterplätze schon von

* Diese Methode liefert den Zahlenfaktor 4,5.

* Der Fall $y = z - 1$ wird als ideale Beweglichkeit (complete flexibility) bezeichnet.

Bausteinen des gleichen Moleküls besetzt sind. Der erste Baustein des zweiten Moleküls hat $N_2 + nN_1 - n$ Plätze zur Verfügung, der zweite $z(1-f_2)$, wo f_2 die Wahrscheinlichkeit ist, daß ein sonst dem Baustein zugänglicher Platz schon besetzt ist. Für den dritten Baustein und alle folgenden gibt es je $y(1-f_2)$ Anordnungsmöglichkeiten. Allgemein gibt es für den ersten Baustein des $(i+1)$ten Moleküls $N_2 + nN_1 - in$ Möglichkeiten, für den zweiten $z(1-f_{i+1})$, für den dritten und alle folgenden $y(1-f_{i+1})$. Die charakteristische Näherungsannahme besteht nun darin, daß wir setzen

$$f_{i+1} = \frac{in}{N_2 + nN_1} \tag{42}$$

d. h. wir setzen die Wahrscheinlichkeit, unter den (an sich freien) nächsten Nachbarn eines Bausteins einen Gitterplatz besetzt zu finden, gleich der Durchschnittswahrscheinlichkeit über die ganze Lösung. Bildet man wieder das Produkt über alle i und beachtet, daß asymptotisch $(x!)^r \approx x^{rx} \exp(-rx)$ ist, so erhält man

$$g(N_1,N_2) = \frac{\left(\frac{n-1}{n}\right)^{N_2} n^{N_1} z^{N_1} y^{(N-2)N_1}}{(N_2/n+N_1)!\,(N_2+nN_1)} = \frac{\left(\frac{n-1}{n}\right)^{N_2}}{(N_2/n)!\;\; N_1!\;\; N_2} \exp[(n-1)N_1]\,\sigma^{N_1} \tag{43}$$

Daraus folgt für die Verdünnungsentropie

$$\Delta s_2 = -R\left[\ln N_2^* + \left(1-\frac{1}{n}\right)N_1^*\right] \tag{44}$$

Für verdünnte Lösungen erhält man durch Entwicklung

$$\Delta s_2 = R\frac{N_1^*}{n}\left(1+\frac{n}{2}N_1^*\right) \tag{44a}$$

Wie sich noch zeigen wird, stellt diese Formel in gewissem Sinne eine nullte Näherung $(z \to \infty)$ dar, und zwar für starre gestreckte Moleküle, da hier die bei ihrer Ableitung gemachten Vernachlässigungen z. T. keine Rolle spielen. Huggins[32]) hat seine Theorie noch verfeinert und erhält dann für die Verdünnungsentropie den genaueren Ausdruck

$$\Delta s_2 = -R\left[\ln N_2^* - \frac{z'}{2}\left(1-\frac{1}{n}\right)\ln\left(1-\frac{2}{z'}N_1^*\right)\right] \tag{45}$$

der durch Reihenentwicklung für verdünnte Lösungen ergibt

$$\Delta s_2 = R\frac{N_1^*}{n}\left(1+\frac{1}{2}\,\frac{z'-2}{z'}\,nN_1^*\right) \tag{45a}$$

Hier ist $z' < z$ die sog. mittlere effektive Koordinationszahl. Für starre Fadenmoleküle soll z' größer sein als für bewegliche. Wir werden sehen, daß Gl. (45a) mit $z' = z$ in der Tat die korrekte Formel für starre gestreckte Moleküle darstellt. Aus Gl. (45) ergibt sich leicht der Sinn der Näherung Gl. (44). Wir können nämlich schreiben[33])

$$\Delta s_2 = -R\left[\ln N_2^* + \left(1-\frac{1}{n}\right)N_1^* + \frac{1}{z'}N_1^{*2} + \frac{4}{3z'^2}N_1^{*3} + \cdots\right] \tag{45b}$$

was für $z' \to \infty$ in Gl. (44) übergeht.

Gl. (44) wurde unabhängig auch von Flory[34], [35]), ebenfalls mittels der Auffüllmethode, abgeleitet.

G. V. Schulz[36]) hat die Auffüllmethode auf Lösungen kompakter Zylindermoleküle angewandt. Charakteristisch für seine Rechenweise ist, daß er zwar von dem Gittermodell ausgeht, dasselbe aber bei der Berechnung der gegenseitigen Behinderung der gelösten Moleküle („Störungseffekt") durch eine kontinuierliche Betrachtung ersetzt, die von der Geometrie eines Zylinders mit aufgesetzten Halbkugeln ausgeht. Das Resultat lautet für die Verdünnungsentropie in I. Näherung

$$\Delta s_2 = R\frac{N_1^*}{n}\left\{1+\left[1+f(q)\right]N_1^*\right\} \tag{46}$$

mit

$$f(q) = \frac{\pi}{4}\,\frac{(q-1)^2}{q-1/3} + 2\,\frac{q+1/3}{q-1/3} - 1 \tag{46a}$$

wo q das Verhältnis der Länge eines Moleküls zum Querdurchmesser ist. Für $q \gg 1$ folgt daraus

$$\Delta s_2 = R\frac{N_1^*}{n}\,(1+0{,}785\,q\,N_1^*) \tag{46b}$$

Setzen wir für starre gestreckte Fadenmoleküle $q \approx n$, so stimmt dies in Anbetracht der völlig verschiedenen Rechenweise befriedigend mit Gl. (44a) überein.

Bei den bisher behandelten Anwendungen der Auffüllmethode wurden die speziellen Eigenschaften der gelösten Moleküle stets am Anfang der Rechnung schon eingeführt und dementsprechend auch spezielle Resultate erhalten. Man kann aber, wie Münster[29]) gezeigt hat, die Methode für verdünnte Lösungen ganz allgemein formulieren und so Gleichungen ableiten, die praktisch mit denen übereinstimmen, die zuerst nach der Methode der virtuellen Moleküle (s. III b) erhalten wurden. Aus dieser Rechnung ergibt sich, wenn wir die Verdünnungsentropie [wie in Gl. (44a), (45a), (46) und (46a)] als Funktion des Volumenbruches schreiben, die allgemeine physikalische Bedeutung, die der Koeffizient des quadratischen Gliedes besitzt. Er ist gleich der Zahl der Anordnungsmöglichkeiten, die durch die Anwesenheit eines Moleküls für jedes der folgenden ausfallen, dividiert durch $2n\varrho$.

b) Die Methode der virtuellen Moleküle.

Dieses Verfahren, das Münster[30], [37], [38]) benutzt hat, beruht auf folgender Überlegung: Die für die ideale Lösung gültige Gl. (33) können

wir in der Weise ableiten, daß wir alle möglichen Vertauschungen zwischen den gelösten Molekülen und den Molekülen des Lösungsmittels vornehmen, wobei die Vertauschungen gleicher Moleküle untereinander nicht gezählt werden. Dieses Rezept versagt, wie ohne weiteres ersichtlich, für $n > 1$. Man kann aber durch einen Kunstgriff das Problem doch wieder auf die Abzählung von Vertauschungen reduzieren. Wir konstruieren aus den Molekülen des Lösungsmittels Gebilde, die nach Größe und Gestalt den gelösten Molekülen gleich sind und die wir als virtuelle Moleküle bezeichnen. Diese können mit den gelösten Molekülen vertauscht werden. Ist Λ die Zahl der virtuellen Moleküle, so ergibt die genauere Untersuchung, daß der Kombinationsfaktor durch die zu Gl. (33) völlig analoge Formel

$$g(N_1, N_2) = \frac{(N_1 + \Lambda)!}{N_1!\,\Lambda!} \tag{47}$$

gegeben ist. Λ hängt von den Eigenschaften und der Konzentration der gelösten Moleküle ab, und zwar gilt in I. Näherung

$$\Lambda = (N_2 + n N_1)\,\varrho - \left(1 + \frac{1}{2}\,\alpha_n\right)\varrho\, n N_1 \tag{48}$$

wo α_n der Störungsparameter ist, der von der Gestalt, Größe und inneren Beweglichkeit der gelösten Moleküle abhängt. Mit Benutzung der Stirlingschen Formel erhält man aus Gl. (24), (31), (47) und (48) für die Verdünnungsentropie einer verdünnten athermischen Lösung die allgemeine Formel

$$\Delta s_2 = R\frac{N_1^*}{n}\left[1 + \left(1 + \frac{1}{2}\,\alpha_n\right) N_1^*\right] \tag{49}$$

Für Kugelmoleküle ergibt sich

$$\alpha_n = 7 \tag{50}$$

und aus Gl. (49) und (50) die auch mittels der Auffüllmethode abgeleitete Gl. (35) (mit dem Zahlenfaktor 4,5 an Stelle von 4). Für starre, gestreckte Fadenmoleküle ist

$$\alpha_n = \frac{z-2}{z}\,n \tag{51}$$

was für die Verdünnungsentropie

$$\Delta s_2 = R\,\frac{N_1^*}{n}\left(1 + \frac{1}{2}\,\frac{z-2}{z}\,n N_1^*\right) \tag{52}$$

liefert, in Übereinstimmung mit Gl. (45a) (wenn $z' = z$ gesetzt wird).

c) Das Bethesche Näherungsverfahren.

Für die Behandlung kooperativer Ordnungseffekte in der Theorie der Legierungen hat Bethe[39]) ein Näherungsverfahren entwickelt, das sich in der Folgezeit als außerordentlich fruchtbar für die Theorie der Lösungen erwiesen hat. Das Prinzip desselben besteht in folgendem: Aus dem gesamten Gitter wird eine kleine repräsentative Gruppe von Gitterpunkten herausgegriffen und für diese werden alle möglichen Konfigurationen mit ihrem statistischen Gewicht bestimmt. Das letztere hängt von der Wechselwirkung mit dem übrigen Gitter ab, die durch gewisse Parameter ε berücksichtigt wird. Diese werden dann durch die sog. Äquivalenzbedingungen eliminiert, welche die Tatsache formulieren, daß die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Besetzung eines Gitterpunktes der repräsentativen Gruppe gleich ist der mittleren Wahrscheinlichkeit dieser Besetzung über die ganze Lösung. Die Methode wurde auf athermische Probleme zuerst von Chang[40]) angewandt, der die Adsorption von Hantelmolekülen (Dimeren) an einem zweidimensionalen Gitter untersuchte. Das gleiche Problem wurde auch von Roberts und Miller[41]) behandelt. Die Anwendung des Verfahrens auf hochmolekulare Lösungen erfolgte zuerst durch Miller[42], [43]). Wir wollen zunächst die Grundlagen an Hand der Changschen Arbeit entwickeln und dann den Gedankengang von Miller etwas eingehender wiedergeben.

Wir betrachten zunächst ein zweidimensionales Gitter von insgesamt N_s Plätzen, an welchem dimere Moleküle ($n = 2$) adsorbiert werden, so daß die Bausteine des Dimeren zwei unmittelbar benachbarte Gitterplätze besetzen. Der Einfachheit halber setzen wir noch voraus, daß die nächsten Nachbarn eines Gitterplatzes nicht untereinander nächste Nachbarn sind und daß zwischen den adsorbierten Molekülen keine energetische Wechselwirkung stattfindet. Dann lautet die große Verteilungsfunktion, wenn N_a die Zahl der absorbierten Moleküle ist,

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{Na} g(N_s, N_a)\left[\exp(\chi/kT)\,\lambda v f(T)\right]^{Na} \\ &= \sum_{Na} g(N_s, N_a)\,\xi^{Na}\end{aligned} \tag{53}$$

mit

$$\xi = \lambda_v f(T) = \xi^*_v$$

wo χ die Adsorptionsenergie eines dimeren Moleküls bezeichnet. Wir greifen jetzt als repräsentative Gruppe einen Gitterplatz und seine z nächsten Nachbarn heraus und wollen damit die große Verteilungsfunktion konstruieren. Um die Besetzung der $z + 1$ Gitterplätze zu bezeichnen, führen wir die Größen Θ_0, Θ_1, Θ_2, . . . , Θ_z ein. Der zentrale Gitterplatz ist für $\Theta_0 = 1$ besetzt, für $\Theta_0 = 0$ unbesetzt; Entsprechendes gilt für die z übrigen Gitterplätze. Eine beliebige Konfiguration der Gruppe wird also durch $(\Theta_0; \Theta_1, \Theta_2, \ldots, \Theta_z)$ charakterisiert. Für die Konfiguration $(0; \Theta_1, \Theta_2, \ldots, \Theta_z)$ lautet dann die große Verteilungsfunktion

$$\xi^{\frac{1}{2}(\Theta_1 + \Theta_1 + \cdots + \Theta_2)}\,\gamma(\Theta_1, \Theta_2, \cdots \Theta_z) \tag{54}$$

wo die Funktion γ durch Summierung über alle Konfigurationen außerhalb der repräsentativen Gruppe entsteht. Das Wesen der Betheschen Näherung besteht nun darin, für diese Funktion eine geeignete Form zu finden und sie nachträglich zu bestimmen. Die Wechselwirkung der repräsentativen Gruppe mit dem übrigen Gitter (die verschwindet, wenn jedes der adsorbierten Moleküle nur einen Gitterplatz besetzt) beruht darauf, daß, wenn der zentrale Gitterplatz unbesetzt ist, für jeden besetzten Gitterpunkt der Koordinationsschale die Hälfte des Moleküls notwendig außerhalb der Gruppe liegt. Wir setzen nun an

$$\gamma = c\,\zeta^{\Theta_1 + \Theta_2 + \cdots + \Theta_z} \tag{55}$$

Für den obigen Spezialfall lautet dann die große Verteilungsfunktion

$$c\left(\xi^{\frac{1}{2}}\zeta\right)^{\Theta_1 + \Theta_2 + \cdots + \Theta_z} \tag{56}$$

Wir betrachten jetzt Konfigurationen, bei welchen der zentrale Gitterplatz besetzt ist. Das eine Ende des betreffenden Moleküls muß auf einem der z nächsten Nachbarn liegen, den wir mit i bezeichnen. Dann lautet für diesen Fall die große Verteilungsfunktion

$$\xi^{\frac{1}{2}}(2 + \Theta_1 + \cdots + \Theta_{i-1} + \Theta_{i+1} + \cdots + \Theta_z) \times \gamma_i(\Theta_1, \cdots, \Theta_{i-1}, \Theta_{i+1}, \cdots \Theta_z) \tag{57}$$

wo γ_i wieder durch Summierung über alle Konfigurationen außerhalb der Gruppe entsteht. Die Betrachtung der oben erläuterten Ursache der Wechselwirkung zwischen der Gruppe und dem übrigen Gitter zeigt, daß

$$\gamma_i(\Theta_1, \cdots, \Theta_{i-1}, \Theta_{i+1}, \cdots, \Theta_z) = \gamma(\Theta_1, \cdots, \Theta_{i-1}, 0, \Theta_{i+1}, \cdots \Theta_z) \tag{58}$$

sein muß, d. h. der Gitterpunkt i verhält sich gegenüber dem restlichen Gitter wie ein unbesetzter Gitterpunkt. Durch Summierung über alle möglichen $\Theta_1, \ldots, \Theta_z$ erhalten wir aus (56), (57) und (58) die vollständige große Verteilungsfunktion

$$\sum_{\Theta_1 \cdots \Theta_z} c\left(\xi^{\frac{1}{2}}\zeta\right)^{\Theta_1 + \cdots + \Theta_z} + \sum_i \sum_{\substack{\Theta_1 \cdots \Theta_{i-1} \\ \Theta_{i+1} \cdots \Theta_z}} c\,\xi\left(\xi^{\frac{1}{2}}\zeta\right)^{\Theta_1 + \cdots \Theta_{i-1} + \Theta_{i+1} \cdots \Theta_z} \tag{59}$$

Da es $\binom{z}{q}$ Möglichkeiten gibt, von z Gitterpunkten grade q zu besetzen und q alle Werte von 0 bis z annehmen kann, erhält man aus (59) mittels des binomischen Lehrsatzes

$$\Xi = c\left[(1+\varepsilon_1)^z + z\,\varepsilon_0(1+\varepsilon_1)^{z-1}\right] = c\,G^* \equiv c\,(G_2^* + G_1^*) \tag{60}$$

mit

$$\varepsilon_0 = \xi,\ \varepsilon_1 = \xi^{\frac{1}{2}}\zeta \tag{61}$$

G^* wird als die lokale Verteilungsfunktion der repräsentativen Gruppe bezeichnet. Wir haben jetzt den Parameter ε_1 zu eliminieren durch die Äquivalenzbedingung, daß die Wahrscheinlichkeit der Besetzung des zentralen Gitterplatzes gleich ist der Wahrscheinlichkeit, daß ein Gitterpunkt der Koordinationsschale besetzt ist, und beide gleich der Durchschnittswahrscheinlichkeit, daß ein Gitterplatz besetzt ist. Dabei mögen gleich die allgemeinen Formeln angedeutet werden[44]). Die Zahl der besetzten Gitterpunkte sei

$$2N_a = N_s\,\Theta \tag{62}$$

Dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß der zentrale Gitterpunkt besetzt ist,

$$\varepsilon_0 \frac{\partial \ln G^*}{\partial \varepsilon_0} = \Theta = z\,\varepsilon_0(1+\varepsilon_1)^{z-1} \tag{63}$$

Für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Gitterpunkt der Koordinationsschale besetzt ist, erhält man

$$\Theta\left(\varepsilon_0 \frac{\partial \ln G_1^*}{\partial \varepsilon_0} + \varepsilon_1 \frac{\partial \ln G_1^*}{\partial \varepsilon_1}\right) + (1-\Theta)\,\varepsilon_1 \frac{\partial \ln G_2^*}{\partial \varepsilon_1} = z\,\Theta = \Theta\frac{1+z\varepsilon_1}{1+\varepsilon_1} + (1-\Theta)\frac{z\,\varepsilon_1}{1+\varepsilon_1} \tag{64}$$

Aus Gl. (63) und (64) folgt

$$\frac{\Theta}{1-\Theta} = \frac{z\,\varepsilon_0}{1+\varepsilon_1} = \frac{z}{z-1}\varepsilon_1 \tag{65}$$

und daraus

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{z^2}\frac{\Theta(z-\Theta)}{(1-\Theta)^2} \tag{66}$$

Aus Gl. (32), (61) und (66) ergibt sich die Differentialgleichung des Betheschen Verfahrens

$$\frac{2}{N_s}\frac{d}{d\Theta}\ln g_2(N_s, N_a) = 2\ln z + 2\ln(1-\Theta) - \ln\Theta - \ln(z-\Theta) \tag{67}$$

Ihre Integration für die Randbedingung $g(N_s, 0) = 1$ liefert

$$\frac{1}{N_s}\ln g_2(N_s, N_a) = \Theta\ln z + \frac{1}{2}(z-\Theta)\ln(z-\Theta) - \frac{1}{2}z\ln z - (1-\Theta)\ln(1-\Theta) - \frac{1}{2}\Theta\ln\Theta \tag{68}$$

Es sei noch bemerkt, daß man an Stelle der Gl. (63) und (64) auch die Beziehung [45])

$$G^*\Theta = \varepsilon_0\frac{\partial G^*}{\partial \varepsilon_0} = \frac{1}{z}\left(\varepsilon_0\frac{\partial G^*}{\partial \varepsilon_0} + \varepsilon_1\frac{\partial G^*}{\partial \varepsilon_1}\right) \tag{69}$$

zur Elimination von ε_1 benutzen kann.

Für die Adsorption von trimeren Molekülen leitete Miller[42]) auf analoge Weise die Formel

$$\frac{1}{N_s}\ln g_3(N_s, N_a) = \frac{2}{3}\left(\frac{3}{4}z-\Theta\right)\ln\left(\frac{3}{4}z-\Theta\right) - \frac{1}{3}\Theta\ln\Theta - (1-\Theta)\ln(1-\Theta) - \frac{1}{2}z\ln\frac{3}{4}z + \frac{1}{3}\Theta\ln\frac{27}{32}z^3(z-1) \tag{70}$$

ab. Dabei ist ideale Beweglichkeit angenommen. Für starre Stäbchen entfällt im letzten Gliede der Faktor $(z-1)$.

Wir gehen jetzt zur Untersuchung eines dreidimensionalen Gitters über und besetzen gleichzeitig die bisher als leer betrachteten Gitterplätze mit Molekülen einer Sorte 2 (des Lösungsmittels), die je einen Gitterpunkt einnehmen; die polymeren Moleküle bezeichnen wir jetzt mit dem Index 1. Allgemein muß für jede Molekülart ein eigener Satz von Bethe-Parametern eingeführt werden[44]), doch haben schon Fowler und Guggenheim[44]) gezeigt, daß dies nicht erforderlich ist, wenn bei einer binären Mischung die Moleküle der einen Art nur je einen Gitterpunkt besetzen. Es ergibt sich dann, daß hier wieder die gleichen lokalen Verteilungsfunktionen gelten wie oben. Für das weitere haben wir nur Θ durch ${}^{N}{}^{*}_{1} = 2\,N_1/(N_2 + 2\,N_1)$ bzw. ${}^{N_1}{}^{*} = 3N\,(N_2 + 3\,N_1)$ zu ersetzen. Mit Benutzung der Stirlingschen Formel erhalten wir dann für die Kombinationsfaktoren die asymptotischen Formen

$$g_{2,1}(N_1,N_2) = \left\{\frac{[(2z-2)N_1/z+N_2]!}{[N_2+2N_1]!}\right\}^{\frac{1}{2}z} \frac{(N_2+2N_1)!}{N_1!\,N_2!}\left(\frac{z}{\sigma}\right)^{N_1} \tag{71}$$

und

$$g_{3,1}(N_1,N_2) = \left\{\frac{[(3z-4)N_1/z+N_2]!}{[N_2+3N_1]!}\right\}^{\frac{1}{2}z} \frac{(N_2+3N_1)!}{N_1!\,N_2!}\left(\frac{z}{\sigma}\right)^{N_1} \tag{72}$$

Sind nur polymere Moleküle vorhanden, so gehen diese Gleichungen über in

$$\psi\,(2N_1,2) \equiv g_{2,1}(N_1,0) = \left\{\frac{[(2z-2)N_1/z]!}{[2N_1]!}\right\}^{\frac{1}{2}z} \frac{(2N_1)!}{N_1!}\left(\frac{z}{\sigma}\right)^{N_1} \tag{71a}$$

und

$$\psi\,(3N_1,3) \equiv g_{3,1}(N_1,0) = \left\{\frac{[(3z-4)N_1/z]!}{[2N_1]!}\right\}^{\frac{1}{2}z} \frac{(3N_1)!}{N_1!}\left(\frac{z}{\sigma}\right)^{N_1} \tag{72a}$$

wo die ψ die Zahl der Konfigurationen in dem völlig mit polymeren Molekülen gefüllten Gitter bezeichnen. Der Vergleich von Gl. (71) und (72) zeigt, daß der Faktor, mit welchem N_1 im Zähler der ersten geschweiften Klammer multipliziert ist, nichts anderes darstellt, als das Verhältnis der Zahl der nächsten Gitternachbarn des (gestreckten) polymeren Moleküls zur Koordinationszahl. Dieses Verhältnis ist für eine Kette allgemein

$$\frac{2(z-1)+(n-2)(z-2)}{z} = \frac{nz-2n+2}{z} \tag{73}$$

Es ergibt sich somit unmittelbar in Verallgemeinerung der Gl. (71) und (72) der Kombinationsfaktor für starre gestreckte Fadenmoleküle aus n Bausteinen

$$g_{n,1}(N_1,N_2) = \left\{\frac{[(nz-2n+2)N_1/z+N_2]!}{[N_2+nN_1]!}\right\}^{\frac{1}{2}z} \frac{(N_2+nN_1)!}{N_1!\,N_2!}\left(\frac{z}{\sigma}\right)^{N_1} \tag{74}$$

und für $N_2 = 0$

$$\psi\,(nN_1,n) \equiv g_{n,1}(N_1,0) = \left\{\frac{[(nz-2n+2)N_1/z]!}{[nN_1]!}\right\}^{\frac{1}{2}z} \frac{(nN_1)!}{N_1!}\left(\frac{z}{\sigma}\right)^{N_1} \tag{74a}$$

Mit Benutzung der Stirlingschen Formel folgt aus Gl. (7), (24), (32) und (74) für die Verdünnungsentropie (75)

$$\Delta s_2 = -R\left\{\ln {}^{N_2}{}^{*} - \frac{z}{2}\ln\left[1-\frac{2\,{}^{N_1}{}^{*}}{z}\left(1-\frac{1}{n}\right)\right]\right\}$$

Die Reihenentwicklung ergibt für verdünnte Lösungen

$$\Delta s_2 = R\frac{{}^{N_1}{}^{*}}{n}\left(1+\frac{1}{2}\frac{z-2}{z}n\,{}^{N_1}{}^{*}\right) \tag{75a}$$

in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Huggins [Gl. (45a)] und Münster [Gl. (52)]. Auf einem etwas anderen Wege wurde Gl. (74) nach der Betheschen Methode von Orr[47]) abgeleitet.

Über das Wesen der Betheschen Näherung hat Orr[45]) eine bemerkenswerte Untersuchung durchgeführt. Danach beruht die Näherung I. Ordnung (die wir im Vorstehenden benutzt haben) darauf, daß bei den durch den Parameter ε_1 gekennzeichneten Konfigurationen das Molekül nach außen verschiedene Orientierungen besitzen kann und diese alle als in gleicher Weise zugänglich betrachtet werden, ohne Rücksicht auf die Besetzung außerhalb der repräsentativen Gruppe. Die wichtige Frage, ob man durch Vergrößerung der repräsentativen Gruppe die Näherung verbessern kann, ist nach Orr ((l. c.) dahin zu beantworten, daß dies unter gewissen Bedingungen (es müssen neue sog. „Kreuz"-Parameter auftreten) zutrifft. Der Korrekturfaktor läßt sich nach Potenzen von Θ entwickeln. Er bewirkt in der Dampfdruckformel Gl. (19) bei den höchsten Konzentrationen eine Änderung zwischen 5 und 10 Proz. gegenüber der I. Näherung. Die höheren Näherungen konvergieren jedoch außerordentlich rasch. In Anbetracht der sonstigen Näherungsannahmen der

Theorie und der Meßgenauigkeit bei hochmolekularen Lösungen kann hier die I. Näherung als völlig ausreichend betrachtet werden.

Auch innerhalb der I. Näherung kann die Zahl der Gitterpunkte für die repräsentative Gruppe verschieden gewählt werden. Chang[40]) benutzte für das zweidimensionale Problem der Dimeren 2 ($z-1$) Gitterpunkte, Miller[42]) gebrauchte $z+1$ Gitterpunkte. Guggenheim[48]) zeigte indessen, daß die repräsentative Gruppe nur der Bedingung genügen muß, daß sie wenigstens ein Molekül von jeder der betrachteten Molekülarten vollständig aufnehmen kann. Für das Problem der Adsorption von Dimeren genügt somit eine repräsentative Gruppe von zwei Gitterpunkten. Dadurch wird die Rechnung außerordentlich vereinfacht; es gelang Guggenheim (l. c.) ohne übermäßigen Aufwand noch, das Problem der Tetrameren exakt durchzurechnen.

d) Die Methode von Guggenheim.

Die Anwendung des Betheschen Näherungsverfahrens auf hochmolekulare Lösungen beruht auf einer Extrapolation, für deren Berechtigung ein strenger Beweis nicht gegeben werden kann. Guggenheim[49]) hat ein Verfahren entwickelt, welches die gleichen Ergebnisse liefert, aber eine vollständige Ableitung ermöglicht.

Wir setzen voraus, daß die gelösten Moleküle glatte oder verzweigte Ketten, aber keine geschlossenen Ringe sind. Dann ist die Zahl der Gitterplätze, die den von einem gelösten Molekül besetzten benachbart sind, vermindert um diejenigen Nachbarn jedes Gitterplatzes, welche von den nächsten Bausteinen des gleichen Moleküls besetzt sind, gegeben durch [vgl. Gl. (73)]

$$q z = n z - 2 n + 2 \tag{76}$$

Es bestehen nun folgende Zusammenhänge:

1. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmter Gitterpunkt von einem Moleküle des Lösungsmittels besetzt ist, ist $N_2/(N_2+nN_1)$, die, daß er von dem Baustein eines gelösten Moleküls besetzt ist, $nN_1/(N_2+nN_1)$.
2. Ist ein Gitterpunkt von einem Molekül 2 besetzt, so ist das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten, daß ein bestimmter der z Nachbarn von einem anderen Molekül 2 oder einem Baustein eines Moleküls 1 besetzt ist, N_2/qN_1.
3. Ist ein Gitterpunkt von einem Baustein eines Moleküls 1 besetzt, so ist das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten, daß ein bestimmter seiner z Nachbarn von einem anderen Baustein des gleichen Moleküls oder von einem anderen Molekül (1 oder 2) besetzt ist, $(n-q)/q$.
4. Ist ein Gitterpunkt von einem Baustein eines Moleküls 1 besetzt, so ist das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten, daß ein bestimmter seiner z Nachbarn von einem Moleküle 2 oder einem Baustein eines anderen Moleküls 1 besetzt ist, N_2/qN_1.

Daraus folgt für die Wahrscheinlichkeit, daß zwei benachbarte Gitterpunkte von Molekülen 2 besetzt sind

$$\frac{N_2}{(N_2+nN_1)} \cdot \frac{N_2}{(N_2+qN_1)} \tag{77}$$

Wir betrachten jetzt eine Folge von n Gitterpunkten, die so zusammenhängen, daß sie durch ein Molekül 1 besetzt werden können. Für die Wahrscheinlichkeit, daß sie tatsächlich von einem Molekül 1 besetzt sind, können wir schreiben

$$K \frac{N_1}{N_2+nN_1} \tag{78}$$

wo K von z, n und q, aber nicht von N_1 und N_2 abhängt. Für die Wahrscheinlichkeit, daß die Folge von Molekülen 2 besetzt ist, ergibt sich aus (77)

$$\frac{N_2}{(N_2+nN_1)} \left(\frac{N_2}{N_2+qN_1}\right)^{n-1} \tag{79}$$

Um die Gleichgewichtsbedingungen abzuleiten, benutzen wir das Prinzip des mikroskopischen Gleichgewichtes und betrachten folgende Elementarprozesse:

a) Entfernung („Verdampfung") eines Moleküls 1 von der erwähnten Folge von n Gitterplätzen und gleichzeitige Ersetzung („Kondensation") durch n Moleküle 2 aus der Gasphase.

b) Entfernung („Verdampfung") von n Molekülen 2 von den n Gitterplätzen und gleichzeitige Ersetzung („Kondensation") durch ein Molekül 1 aus der Gasphase [zu a) inverser Prozeß].

Die Geschwindigkeit von a) ist proportional der n-ten Potenz des Partialdruckes von 2 in der Gasphase und der Wahrscheinlichkeit einer Besetzung der n Gitterpunkte durch ein Molekül 1, somit nach (78)

$$v_a \sim p_2{}^n \frac{nN_1}{N_2+nN_1} \tag{80}$$

Entsprechend ist die Geschwindigkeit von b. nach (79)

$$v_b \sim p_1 \frac{N_2}{(N_2+nN_1)} \left(\frac{N_2}{N_2+qN_1}\right)^{n-1} \tag{81}$$

Aus (80) und (81) folgt für das Gleichgewicht

$$C' \frac{p_1}{p_2{}^n} = \frac{nN_1}{N_2} \left(\frac{N_2+qN_1}{N_2}\right)^{n-1} \tag{82}$$

wo C' nicht von N_1 und N_2 abhängt. Führen wir die absoluten Aktivitäten nach Gl. (30) ein, so können wir schreiben

$$C\frac{\lambda_1}{\lambda_2{}^n} = \frac{N_1}{N_2}\left(\frac{N_2 + qN_1}{N_2}\right)^{n-1} \tag{83}$$

wo C wieder unabhängig von N_1 und N_2 ist, oder

$$\varrho\,\frac{\lambda_1 f_1(T)}{[\lambda_2 f_2(T)]^n} = \frac{N_1}{N_2}\left(\frac{N_2 + qN_1}{N_2}\right)^{n-1} \tag{84}$$

wo die $\lambda f(T)$ von der Temperatur unabhängig sind. Das Gleiche gilt für ϱ.

Aus Gl. (5), (24) und (84) folgt, wenn wir

$$N_s = N_2 + n N_1 \tag{85}$$

setzen und N_1 als unabhängige Variable einführen

$$\begin{aligned}\frac{1}{kT}\left(\frac{\partial G}{\partial N_1}\right)_{N_s} &= \ln N_1 - n\ln(N_s - nN_1) \\ &+ (n-1)\ln[N_s - (n-q)N_1] - \ln f_1(T) \\ &+ n\ln f_2(T) - \ln\varrho\end{aligned} \tag{86}$$

Die Integrationskonstante ist durch die Bedingung

$$\frac{G}{kT} = -N_s \ln f_2(T) \quad \text{für} \quad N_1 = O \tag{87}$$

festgelegt. Die Ausführung der Integration ergibt, wenn die Stirlingsche Formel angewendet und wieder auf die Variablen N_1 und N_2 zurücktransformiert wird

$$\begin{aligned}\frac{G}{kT} &= \ln N_1! + \ln N_2! - \frac{n-1}{n-q}\ln(N_2 + qN_1)! \\ &+ \frac{q-1}{n-q}\ln(N_2 + nN_1)! - N_1\ln f_1(T) \\ &- N_2\ln f_2(T) - N_1\ln\varrho\end{aligned} \tag{88}$$

Man kann leicht zeigen, daß die Größe ϱ gleich ist der Zahl unterscheidbarer Konfigurationen eines Moleküls 1, wenn einer seiner Bausteine in einem bestimmten Gitterplatz fixiert ist. Für starre gestreckte Fadenmoleküle ist somit

$$\varrho = \frac{z}{\sigma} \tag{89}$$

Mit Gl. (89) und (76) ergibt sich ohne weiteres die Identität der Gl. (88) mit dem Millerschen Ergebnis Gl. (74). Man erhält daher auch hier für die Verdünnungsentropie die Gl. (75) bzw. (75a).

Kürzlich hat Miller[22]) gezeigt, daß Gl. (88) allgemein (also auch für geschlossene Ringe) gilt, wenn der Parameter q nicht durch Gl. (76) definiert wird, sondern in der Weise, daß qz die Zahl der Wechselwirkungen eines Moleküls 1 mit nächsten Nachbarn ist. In dieser Definition ist Gl. (76) als Spezialfall für glatte oder verzweigte Ketten enthalten. Für geschlossene Ringe gilt aber

$$qz = n(z-2) \tag{90}$$

e) Spezielle Probleme.

1. Die innere Beweglichkeit der Fadenmoleküle.

In den vorhergehenden Abschnitten haben wir die Frage, welche Rolle die innere Beweglichkeit der Fadenmoleküle für die thermodynamischen Eigenschaften ihrer Lösungen spielt, absichtlich kaum berührt. Über dieses Problem gehen die Ansichten der verschiedenen Autoren noch außerordentlich auseinander.

Zum Verständnis des Folgenden erinnern wir zunächst an die Definition der idealen Beweglichkeit (IIIa, Fußnote). Geringere Beweglichkeit stellt man gewöhnlich in der Weise dar, daß man die Kette in starre Segmente von je x Bausteinen zerlegt, die entweder dadurch definiert sind, daß nach x Bausteinen (von dem ersten Kettenglied ab gerechnet) die Orientierung von der des ersten unabhängig ist[34], [50]), oder in der Weise, daß die Segmente durch „Gelenke" mit idealer Beweglichkeit verbunden gedacht werden[51]). In beiden Fällen handelt es sich um ein Bild, welches gewissermaßen die integrale Darstellung der zwischen den einzelnen Bausteinen möglichen Verdrillungen gibt.

Wohl unter dem Einfluß der zu Anfang erwähnten Vorstellungen von Haller[5]) und K. H. Meyer[6]) stellte Flory[34]) zunächst die Beweglichkeit als Ursache der Abweichungen vom Raoultschen Gesetz ganz in den Vordergrund. Er versuchte auch die Abhängigkeit von der Segmentgröße x zu berechnen und kam zu dem Ergebnis, daß für starre Fadenmoleküle $(x = n)$ die Abweichungen vom Raoultschen Gesetz verschwinden. Die Ursache für dieses offensichtlich unrichtige Resultat liegt in einem Fehler der Rechnung, den bereits Gee[52]) aufgedeckt hat: Flory besetzt jeden Gitterpunkt mit einem Segment oder x Molekülen des Lösungsmittels, berücksichtigt aber nicht die Vertauschbarkeit der letzteren untereinander. In einer späteren Arbeit[53]) sucht Flory die Beweglichkeit zur Erklärung gewisser, später zu erörternder Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment in sehr verdünnten Lösungen heranzuziehen. Er ersetzt die Näherung der Gl. (42) (isotrope Verteilung) durch die Annahme, daß man in der Lösung zwei Gebiete zu unterscheiden hat: eines, welches völlig frei von Bausteinen gelöster Moleküle ist, und ein zweites, in welchem die Wahrscheinlichkeit der Besetzung durch Bausteine von der statistischen Konfiguration (bzw. der Beweglichkeit) der Fadenmoleküle abhängt, aber nicht von der Durchschnittskonzentration. Mit dem Wachsen der letzteren vergrößert sich das zweite Gebiet, während das erste abnimmt. Weiter wird angenommen, daß die Bausteine eines Fadenmoleküls innerhalb einer Kugel vom Radius A isotrop verteilt sind, und es wird ein „Quellungsfaktor" s definiert durch die Gleichung

$$\frac{4\pi}{3}A^3 = s\,n\,V_2 \tag{91}$$

Für große willkürlich verknäulte Fadenmoleküle wird $1/s \gtrless 0{,}05$ angegeben. Aus diesem Ansatz leitet Flory für die Verdünnungsentropie die Formel

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{n}\left[1 + 4\,s\,f N_1^* + \frac{64}{3}s^2 f^2 N_1^{*2} + \cdots\right] \quad (92)$$

ab, wo f eine komplizierte Funktion von n/s ist, die asymptotisch gegen 1 geht. Man sieht, daß Gl. (92) für sehr lange Ketten einen wesentlich kleineren Koeffizienten des quadratischen Gliedes liefert als Gl. (52) und erst recht (44a). Die Steigung der P/c_g-Kurven soll in einer polymerhomologen Reihe mit wachsendem Molekulargewicht etwas abnehmen. Die Größe s wird aus Viskositätsdaten berechnet, was Flory selbst für nicht ganz unbedenklich hält.

In der ursprünglichen Theorie von Huggins[9]) tritt die für die Beweglichkeit charakteristische Größe y in der Endformel für die Verdünnungsentropie [Gl. (44)] nicht mehr auf. Die genauere Theorie[32]) berücksichtigt die Beweglichkeit in der effektiven Koordinationszahl z' und führt zu der Aussage, daß die Abweichungen vom Raoultschen Gesetz für bewegliche Moleküle kleiner sind als für starre. Doch betont Huggins[33]) ausdrücklich, daß der Unterschied nur gering ist. In seiner letzten Arbeit[27]) kündigt er jedoch eine nochmalige Untersuchung des Problems an.

In den Gleichungen von Miller, Orr und Guggenheim [Gl. (74)] tritt an Stelle des Faktors $(z/\sigma)^{N_1}$ für ideal bewegliche Fadenmoleküle ein Faktor $(z(z-1)^{n-2}/\sigma)^{N_1}$ auf. Beide verschwinden jedoch in den Formeln für den relativen Dampfdruck und die Verdünnungsentropie. Gl. (75) bzw. (75a) soll demnach für starre wie für beliebig bewegliche Fadenmoleküle gelten.

Im Gegensatz dazu kam Münster[30, 38]) zu der Auffassung, daß für ideal bewegliche Fadenmoleküle die Abweichungen vom Raoultschen Gesetz nur verhältnismäßig klein (etwa von der gleichen Größenordnung wie bei Kugelmolekülen) sein können, da infolge der Verknäulung die Störungseffekte der einzelnen Bausteine sich stark überlagern (d. h. sich nicht mehr additiv verhalten) und somit nach Gl. (52) der gesamte Störungseffekt viel zu hoch berechnet wird. Er gibt für die Abhängigkeit von der Segmentgröße die Näherungsformel

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{n} \left\{1 + \left[1 + \frac{1}{2}\frac{z-2}{z}\left(x \frac{1-\left(\frac{z-1}{z}\right)^{\frac{n}{x}}}{1-\frac{z-1}{z}} - 1\right)\right] N_1^*\right\} \quad (93)$$

die für $x = n$ (starre Moleküle) in Gl. (52), für $x = 1$ (ideale Beweglichkeit) in (93a)

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{n}\left\{1 + \left[1 + \frac{1}{2}\frac{(z-2)(z-1)}{z}\right] N_1^*\right\}$$

übergeht. Für eine polymerhomologe Reihe folgt daraus, daß die Steigung der P/c_g-Kurven mit wachsendem Polymerisationsgrad abnimmt.

G. V. Schulz[54]), der seine bei der Behandlung starrer Zylindermoleküle entwickelte Methode auf das Problem angewandt hat, kommt ebenfalls zu dem Ergebnis, daß für bewegliche Moleküle die Abweichungen vom Raoultschen Gesetz wesentlich kleiner sind als für starre. Seine Formel für die Verdünnungsentropie lautet

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{n}\left\{1 + [1 + f(q_s)] N_1^*\right\} \quad (94)$$

mit

$$f(q_s) = \frac{\pi}{4}\frac{(q_s-1)^2}{q_s - 1/3} + 2\frac{q_s + 1/3}{q_s - 1/3} - 1 \quad (94a)$$

wo q_s das Verhältnis der Länge des Segmentes zum Querdurchmesser ist. Der wesentliche Unterschied gegen Gl. (93) besteht darin, daß im Koeffizienten des quadratischen Gliedes nur die Dimensionen des Segmentes, nicht die des Gesamtmoleküls auftreten. Auch nach Gl. (94) nimmt die Steigung der P/c_g-Kurven mit wachsendem Polymerisationsgrad ab und zwar, wie in Gl. (93a), proportional $1/n$, während Gl. (93) für $x > 1$ eine schwächere Abnahme liefert.

Die Rechnung von Zimm[25]) ergibt qualitativ ähnliche Resultate wie die Untersuchungen von Münster und Schulz.

2. Die Polydispersität der Fadenmoleküle.

Die Lösungen hochpolymerer Fadenmoleküle sind bekanntlich durchweg polydispers, d. h. sie enthalten Moleküle der verschiedensten Polymerisationsgrade. Für die Thermodynamik tritt hier die begriffliche Schwierigkeit auf, ob man solche Lösungen als binäre oder höhere Systeme zu betrachten hat. Denn es ist zwar möglich, die Produkte durch Fraktionierung aufzuteilen, man kann aber nicht durch eine endliche Zahl von Fraktionierungen Substanzen von einheitlicher Kettenlänge erhalten. Im allgemeinen ist wohl die Darstellung als binäres System vorzuziehen, wobei aber die Verteilungsfunktion der Polymerisationsgrade $f(n)$ als zusätzliche Substanzeigenschaft zu berücksichtigen ist. Für die vollständige statistische Behandlung ist es dagegen unerläßlich, jede Kettenlänge als eigene Komponente einzuführen, da nur so der Einfluß der Funktion $f(n)$ zu erfassen ist und die wichtige Frage geklärt werden kann, ob die thermodynamischen Eigenschaften der Lösungen (wie es in der Praxis gewöhnlich angenom-

men wird) allein von dem arithmetischen Mittel der Polymerisationsgrade $\bar{n}$ abhängen.

Die Verallgemeinerung der Theorie für Vielkomponentensysteme ist nach der Auffüllmethode, der Methode der virtuellen Moleküle und der Guggenheimschen Methode durchgeführt worden, während sie bei dem Betheschen Verfahren auf Schwierigkeiten stößt und bisher noch nicht versucht wurde.

Flory[55]) erhält in Verallgemeinerung seiner früheren Rechnung[34]) für die Verdünnungsentropie der polydispersen Lösung

$$[N_1^* \equiv \sum_n n N_{1n}/(N_2 + \sum_n n N_{1n})]$$

$$\Delta s_2 = -R\left[\ln N_2^* + \left(1 - \frac{1}{\bar{n}}\right) N_1^*\right] \qquad (95)$$

bzw. für verdünnte Lösungen

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{\bar{n}}\left(1 + \frac{n}{2} N_1^*\right) \qquad (95a)$$

Die Rechnung vou Huggins[32]) wurde von Scott und Magat[56]) auf polydisperse Lösungen ausgedehnt. Es ergibt sich

$$\Delta s_2 = -R\left[\ln N_1^* - \frac{z'}{2}\left(1 - \frac{1}{\bar{n}}\right) \ln\left(1 - \frac{2}{z'} N_1^*\right)\right] \qquad (96)$$

bzw. für verdünnte Lösungen

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{\bar{n}}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{z' - 2}{z'} \bar{n} N_1^*\right) \qquad (96a)$$

Münster[1]) leitete die Formel

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{\bar{n}}\left\{1 + \left[1 + \frac{1}{2}\frac{z-2}{z} \sum_n \left(x \frac{1 - \left(\frac{z-1}{z}\right)^{\frac{n}{x}}}{1 - \frac{z-1}{z}} - 1\right) f(n)\right] N_1^*\right\} \qquad (97)$$

ab, die für $x = n$ (starre Fadenmoleküle) übergeht in

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{\bar{n}}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{z-2}{z} \bar{n} N_1^*\right) \qquad (97a)$$

Für ideal bewegliche Fadenmoleküle ($x = 1$) erhält man

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{\bar{n}}\left\{1 + \left[1 + \frac{1}{2}\frac{(z-2)(z-1)}{z}\right] N_1^*\right\} \qquad (97)$$

In allen vorher erwähnten Fällen hängt Δs_2 tatsächlich nur von dem mittleren Polymerisationsgrad $\bar{n}$, aber nicht von der Verteilungsfunktion $f(n)$ ab. Nach Gl. (97) trifft dies für $1 < x < n$ nicht mehr zu, doch konnte Münster[51]) zeigen, daß der durch Einführung des Mittelwertes $\bar{n}$ an Stelle der Abhängigkeit von $f(n)$ bedingte Fehler weit unterhalb der Fehlergrenze osmotischer Messungen liegt.

Guggenheims Methode[49]) ergibt für polydisperse Lösungen die Formel

$$\Delta s_2 = -R\left\{\ln N_2^* - \frac{z}{2} \ln\left[1 - \frac{2 N_1^*}{z}\left(1 - \frac{1}{\bar{n}}\right)\right]\right\} \qquad (98)$$

bzw. für verdünnte Lösungen

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{n}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{z-2}{z} \bar{n} N_1^*\right) \qquad (98a)$$

Auch hier hängt somit Δs_2 nur von $\bar{n}$, aber nicht von $f(n)$ ab.

Auf eine bemerkenswerte Folgerung aus der Theorie der polydispersen Lösung wurde von Münster[51]) hingewiesen. Können bei dem Membrangleichgewicht einer polydispersen Lösung niedrigermolekulare Fadenmoleküle die Membran passieren, so verteilen sich dieselben nicht gleichmäßig auf beide Seiten derselben, sondern sie reichern sich in der Außenflüssigkeit an (Verdrängungseffekt).

3. Zusammengesetztes Lösungsmittel.

Von Gee[57]) wurde unter Benutzung der Millerschen Theorie der Fall untersucht, daß hochpolymere Fadenmoleküle in einem Gemisch zweier Komponenten gelöst sind. Er fand, daß auch, wenn sich sämtliche Komponenten athermisch mischen, das Molverhältnis der beiden Komponenten des Lösungsmittels auf beiden Seiten einer Membran (wenn sich die Fadenmoleküle nur auf einer Seite befinden) verschieden ist, sofern dieselben verschiedenes Molvolumen besitzen. Dieses Resultat entspricht dem oben erwähnten Ergebnis von Münster. Die allgemeine thermodynamische Begründung für einen derartigen Sachverhalt wurde bereits vor längerer Zeit von Donnan und Guggenheim[58]) gegeben.

Schrifttum.

1. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **49**, 60 (1929).
2. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **160**, 409 (1932).
3. W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 257 (1931).
4. W. Haller, Kolloid-Z. **78**, 341 (1937).
5. W. Haller, Kolloid-Z. **49**, 74 (1929).
6. K. H. Meyer, Helv. chim. Acta **23**, 1063 (1940).
7. R. E. Powell, Ch. R. Clark u. H. Eyring, J. Chem. Phys. **9**, 268 (1941).
8. E. Hückel, Z. Elektrochemie **42**, 753 (1936).
9. M. L. Huggins, J. Physic. Chem. **46**, 151 (1942).
10. G. Gee, The physical chemistry of rubber solutions. (Brit. Rubber Prod. Res. Assoc. Publ. No. 40) (1943).
11. E. A. Guggenheim, J. Physic. Chem. **34**, 1751 (1930).
12. E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 181 (1932).
13. E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **148**, 304 (1935).
14. E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. **33**, 151 (1937).
15. R. H. Fowler u. G. S. Rushbrooke, Trans. Faraday Soc. **33**, 1272 (1937).

16. A. Münster, Z. Naturforschg. **2a**, 284 (1947).
17. G. N. Lewis u. M. Randall, Thermodynamik (deutsch v. O. Redlich), Wien 1927.
18. K. H. Meyer u. A. J. A. van der Wyk, Helv. chim. Acta **23**, 488 (1940).
19. J. S. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 66 (1929).
20. R. H. Fowler, Proc. Cambridge Phil. Soc. **34**, 382 (1938).
21. A. R. Miller, Nature **157**, 842 (1946).
22. A. R. Miller, Proc. Cambridge Phil. Soc. **43**, 422 (1947).
23. A. R. Miller, Austral. J. Sci. **10**, 6 (1947).
24. W. G. McMillan u. J. E. Mayer, J. Chem. Phys. **13**, 276 (1945).
25. B. Zimm, J. Chem. Phys. **14**, 164 (1946).
26. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Ed. 2, Leipzig 1898.
27. M. L. Huggins, J. Chim. Phys. **44**, 9 (1947).
28. G. V. Schulz, Z. Naturforschg. **2a**, 27 (1947).
29. A. Münster, Kolloid-Z. (im Druck).
30. A. Münster, Makromol. Chem. (im Druck).
31. A. Münster (unveröffentlicht).
32. M. L. Huggins, Ann. N. Y. Acad. Sci. **43**, 1 (1942).
33. M. L. Huggins, Ann. N. Y. Acad. Sci. **44**, 431 (1943).
34. P. J. Flory, J. Chem. Phys. **10**, 51 (1942).
35. P. J. Flory, J. Chem. Phys. **9**, 660 (1941).
36. G. V. Schulz, Z. Naturforschg. **2a**, 348 (1947).
37. A. Münster, Kolloid-Z. **105**, 1 (1943).
38. A. Münster, Z. Naturforschg. **1**, 311 (1946).
39. H. Bethe, Proc. Roy. Soc. London (A) **150**, 552 (1935).
40. T. S. Chang, Proc. Roy, Soc. London (A) **169**, 512 (1939).
41. J. K. Roberts u. A. R. Miller, Proc. Cambridge Phil. Soc. **35**, 293 (1939).
42. A. R. Miller, Proc. Cambridge Phil. Soc. **38**, 109 (1942).
43. A. R. Miller, Proc. Cambridge Phil. Soc. **39**, 54, 151 (1943).
44. A. R. Miller, Proc. Cambridge Phil. Soc. **42**, 303 (1946).
45. W. J. C. Orr, Trans. Faraday Soc. **40**, 306 (1944).
46. R. H. Fowler u. E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics (Cambridge 1939).
47. W. J. C. Orr, Trans. Faraday Soc. **40**, 320 (1944).
48. E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. **41**, 107 (1945).
49. E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **183**, 203 (1944).
50. W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934).
51. A. Münster, Z. Naturforschg. **2a**, 272 (1947).
52. G. Gee, Adv. Colloid Sci. **2**, 145 (1945).
53. P. J. Flory, J. Chem. Phys. **13**, 453 (1945).
54. G. V. Schulz, Z. Naturforschg. **2a**, 411 (1947).
55. P. J. Flory, J. Chem. Phys. **12**, 425 (1944).
56. R. L. Scott u. M. Magat, J. Chem. Phys. **13**, 172 (1945).
57. G. Gee, Trans. Faraday Soc. **40**, 463 (1944).
58. F. G. Donnan u. E. A. Guggenheim, Z. physik. Chem. (A) **162**, 346 (1932).
59. R. Fujishiro, J. Chem. Soc. Japan **65**, 519 (1944).
60. Ch. Sadron, J. Chim. Phys. **43**, 145 (1946).
61. J. H. Hildebrand, J. Chem. Phys. **15**, 225 (1947).

Anmerkung: Die unter 59, 60, 61 zitierten Arbeiten behandeln ebenfalls Thermodynamik und Statistik hochmolekularer Lösungen. Sie waren aber dem Verfasser im Original nicht zugänglich und konnten daher im Text nicht berücksichtigt werden.

Der Leibniz-Stiftung für Kunst und Wissenschaft danke ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums und Herrn Prof. W. Jost, daß er die Durchführung dieser Arbeit in seinem Institut ermöglicht hat.

Dielektrische Messung der Kettenbeweglichkeit von linearen hochmolekularen Substanzen

Von F. Würstlin (Ludwigshafen am Rhein)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. September 1947.)

1. Enthält die Elementareinheit eines nichtkristallinen Polymerisations- oder Kondensationsproduktes eine oder mehrere polare Gruppen, so macht sich, von niederen Temperaturen herkommend, die beginnende Beweglichkeit der Molekülteilstücke im elektrischen Wechselfeld durch einen Anstieg der DK bemerkbar, da die Beweglichkeit der Teilstücke eine teilweise Ausrichtung der polaren Gruppen im Wechselfeld ermöglicht. Der in Abhängigkeit von der Frequenz oder der Temperatur ermittelte Kurvenverlauf läßt ohne weiteres eine anormale DK-Dispersion erkennen[1]).

Die anomale DK-Dispersion kann methodisch in zwei Richtungen verfolgt werden, durch:

a) Messung der dielektrischen Werte in Abhängigkeit von der Frequenz bei konstanter Temperatur.

b) Messung der dielektrischen Werte in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Frequenz.

Für die physikalische Aufklärung des Vorganges ist die Methode a) zweifellos die wichtigere. Den Absichten dieser Arbeit entsprechend wurde aber die Methode b) gewählt aus Gründen, die

[1]) Bezüglich der von P. Debye entwickelten Theorie der anomalen DK-Dispersion sei auf P. Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929), F. H. Müller, Erg. exakt. Naturwiss. **17**, 164 (1938), P. O. Schupp, Elektrophysik der Kunststoffe in Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Bd. I (Leipzig 1942) hingewiesen. Die Theorie ist unter Voraussetzungen aufgestellt, die bei der Messung von ungelösten hochmolekularen Substanzen nicht zutreffen, weshalb ihre Ergebnisse vorerst nur qualitativ auf diese Messungen angewendet werden können. In dem Schrifttum der letzten Jahre sind einige Arbeiten bemerkenswert, die versuchen, die Debyesche Theorie für die Messung ungelöster polarer Stoffe und sogar ungelöster hochmolekularer Substanzen zu erweitern. Die Ergebnisse sind jedoch noch nicht so weit vorangetrieben, daß sie auf die folgenden Messungen angewandt werden können.

schon früher erörtert wurden[2]). Da nach Jenckel[3]) die hochmolekularen Substanzen einen sehr starken Temperaturgradienten der Viskosität besitzen, war zu erwarten, daß die Variation der Temperatur zu einem schnellen Überschreiten des Relaxationsbereiches der Orientierungsschwingungen führt, während die Frequenzvariation eine Änderung um mehrere Größenordnungen verlangt, um den Relaxationsbereich zu umfassen. Nach J. M. Davies, R. F. Miller und W. F. Busse[4]) zeigt in Übereinstimmung mit diesen Überlegungen Polyvinylchlorid bei einer Temperaturverschiebung um

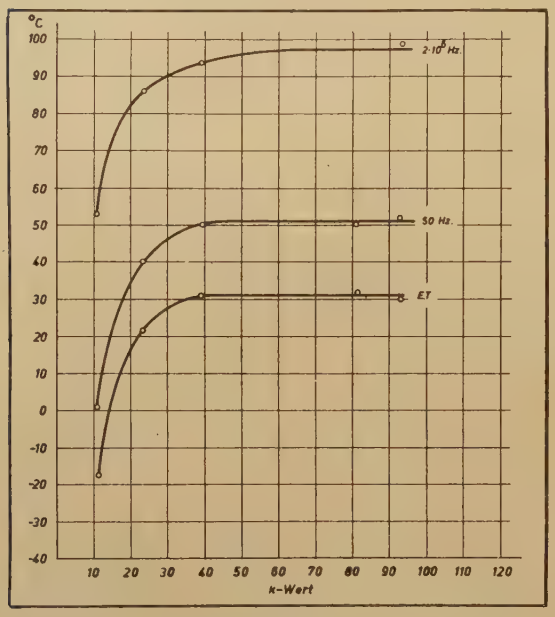


Abb. 1. ET. und anomale DK Dispersion von Polyvinylazetat in Abhängigkeit vom k-Wert.

10^0 die gleiche Veränderung der dielektrischen Werte wie bei einer Frequenzverschiebung um 2 Größenordnungen[5]).

Die Variation der Temperatur bei konstanter Frequenz führt so bei einer linearen hochmolekularen Substanz mit periodisch eingebauten polaren Gruppen zu den typischen Kurven einer anomalen DK-Dispersion, nämlich einer Maximalkurve des dielektrischen Verlustfaktors DV und einer S-förmig gekrümmten Kurve der Dielektrizitätskonstanten DK (siehe Abb. 2). Ihre Auswertung soll in dieser und der anschließenden Arbeit so erfolgen, daß jeder dielektrisch gemessenen Substanz die Temperatur als charakteristische Zahl zugeordnet wird, bei der das Maximum der Verlustfaktorkurve vorhanden ist.

Diese Temperatur läßt sich nun ohne weiteres vergleichen mit der nach Jenckel und Ueberreiter gemessenen Einfriertemperatur [13]). Als Beispiel einer solchen vergleichenden Messung sei auf Abb. 1 verwiesen, in der die Einfriertemperatur mehrerer Polyvinylazetate sowie ihre Temperaturen für die DV-Maximalwerte gegen die Molekulargröße in einem relativen Maß[6] aufgetragen sind. Man erkennt den parallelen Verlauf zwischen Einfriertemperatur und Temperatur der DV-Maxima, wobei letztere Werte im Sinne der Debyeschen Dipoltheorie um so höher sind, je höher die verwendete konstante Frequenz ist. Die bisher in vielen Versuchen immer wieder bestätigte Parallelität der Ergebnisse berechtigt die Übernahme der Jenckel-Ueberreiterschen Erklärung für die dielektrischen Messungen, nach der von der Einfriertemperatur ab die Mikroelemente der Fadenmoleküle zu Platzwechseln befähigt sind. Man mißt so auch dielektrisch eine Einfriertemperatur, die zum Unterschied gegen die mechanisch gemessene Einfriertemperatur mit $ET_{elektr.}$ bezeichnet werden soll und im speziellen Fall bei Verwendung einer bestimmten konstanten Frequenz den Index der Frequenz erhält, z. B. $ET_{10^7 Hz}$. Die $ET_{elektr.}$ wird für ein gegebenes Material um so niedriger sein, je niedriger die Frequenz, und die untere nicht unterschreitbare Grenze für die $ET_{elektr.}$ ist wahrscheinlich die mechanisch gemessene ET.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß bei hoher Gleichstromleitfähigkeit des zu untersuchenden Produktes der Leitfähigkeitsanteil des Verlustfaktors zu dem hier allein interessierenden rein dielektrischen Anteil des Verlustfaktors hinzukommt und so den dielektrischen Effekt verschmiert oder unter Umständen vollständig überdeckt[2]). Diese nicht erwünschte Überlagerung wird bekanntlich um so stärker zur Auswirkung kommen, je niedriger die angewandte Meßfrequenz ist. Bei Substanzen, die aus konstitutionellen Gründen schon eine hohe Leitfähigkeit erwarten lassen, empfiehlt sich deswegen die Anwendung einer hohen Meßfrequenz. Aus diesen Grunde wurden die in dieser Arbeit angeführten Polyester meistens mit 10^7 Hz gemessen. Die Messungen wurden mit den Leitwertmessern des Physikalisch-Technischen Entwicklungs-Labors Dr. Rohde und Dr. Schwarz, München[7]) durchgeführt, die sich hierbei sehr gut bewährten.

[2]) F. Würstlin, Kolloid-Z. **105**, 9 (1943).

[3]) E. Jenckel, Z. phys. Chem., A **184**, 309 (1939).

[4]) J. M. Davies, R. F. Miller and W. F. Busse, J. Amer. chem. Soc. **63**, 361 (1941).

[5]) Ähnliche Vergleiche lassen sich auch aus den beiden Arbeiten ziehen: W. A. Yager and W. O. Baker, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2164 (1942), W. O. Baker and W. A. Yager, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2171 (1942).

[6]) K. Fikentscher, Cellulosechem. **13**, 58 (1932).

[7]) L. Rohde, Kunststoff-Technik **11**, 77 (1941).

2. Jenckel[8]) wies als erster auf den Einfluß der chemischen Konstitution linearer hochpolymerer Substanzen auf die Einfriertemperatur in größerem Zusammenhang mit zahlenmäßigen Unterlagen hin. Dieser Arbeitsrichtung kommt große Bedeutung zu, da die mechanische und elektrische Messung des Beginns der Kettenbeweglichkeit in gegenseitig ergänzender Weise[9]) wahrscheinlich auf alle linearen hochmolekularen Substanzen angewendet werden können, deren ET genügend weit unterhalb der Zersetzungstemperatur liegt. Die Einführung des Begriffs der Kettenbeweglichkeit in diese Arbeitsrichtung bringt dabei wesentliche Vorteile mit sich: Bei den bisherigen Untersuchungen über den Zusammenhang physikalischer Eigenschaften hochmolekularer Produkte mit der chemischen Konstitution mußten Eigenschaften herangezogen werden, die sich bei genauerer Betrachtung als sehr komplex erwiesen und die einen eindeutigen physikalischen Sinn vermissen ließen. Wärmefestigkeit, Zerreißfestigkeit u. ä. (insbesondere aber alle Zerstörungs- und Festigkeitsprüfungen) lassen sich physikalisch nicht eindeutig beschreiben[10]). Die Normierung der Versuchsbedingungen führt in diesen Fällen wohl zu vergleichbaren Ergebnissen, die Art der Normierung selbst ist aber nicht physikalisch bedingt. Man könnte mit derselben physikalischen Berechtigung hunderte von modifizierten Normierungen durchführen mit jeweils veränderten Meßresultaten. Die starke Abhängigkeit der Eigenschaften — die mehr technischen als physikalischen Sinn haben — von vielen Versuchsbedingungen bringt es mit sich, daß diese Eigenschaften immer nur an einem kleinen Kreis von Produkten bestimmt werden können. Die Wärmefestigkeit nach Martens läßt sich z. B. nur an harten Polymerisaten wie Polyvinylchlorid, Polystyrol usw. bestimmen und auch nur dann, wenn das Durchschnittsmolekulargewicht hoch genug ist, so daß die vorgeschriebene Biegespannung ohne Bruch ausgehalten wird.

Man findet so unter den bisher üblichen physikalischen bzw. technischen Eigenschaften hochpolymerer Produkte keine, die sich über einen Bereich erstrecken, der z. B. Polyvinyläther, Polyacrylsäureester, Polyvinylchlorid umfaßt[11]). In den meisten Fällen müssen sich deshalb vergleichende Zusammenstellungen ähnlich gebauter hochmolekularer Substanzen mit rein qualitativen Hinweisen begnügen wie „zähelastisch, klebrig-weich" usw.[12]). Hier liegt der Vorteil einer Meßmethode, die unabhängig vom äußeren Aussehen mindestens für die synthetischen linearen hochmolekularen Substanzen Zahlenwerte mit physikalischem Sinn liefert und so eine Grundlagenforschung auf breiter Basis ermöglicht. Als weiterer Vorteil ist noch zu bewerten, daß die Messungen in demselben unverdünnten Zustand vorgenommen werden, in dem die hochmolekularen Stoffe verwendet werden.

3. Auf den alten Vorstellungen von Tammann fußend, wurde von Jenckel und Ueberreiter[13]) gezeigt, daß bei den aus Fadenmolekülen aufgebauten organischen Gläsern die thermische Anregung zunächst nur Teilstücke eines Moleküls zum Platzwechsel veranlaßt, während die hohen zwischenmolekularen Kräfte das Gesamtmolekül in seiner Lage festhalten. Erst bei wesentlich höherer thermischer Anregung werden auch diese zwischenmolekularen Kräfte überwunden, so daß dann nicht nur Teilstücke der Fadenmoleküle sondern auch die Fadenmoleküle selbst Platzwechsel ausführen können. Die Temperatur, von der ab die Bewegung von Teilstücken möglich ist, wird die Einfriertemperatur

[8]) E. Jenckel, Kolloid-Z. **100**, 163 (1942).

[9]) Die elektrische Messung wird hauptsächlich da am Platz sein, wo neben kristallinen Bereichen amorphe Bereiche einer polaren hochmolekularen Substanz vorhanden sind. Die mechanische Messung der Einfriertemperatur wird vor allem da angewendet werden müssen, wo bei Fehlen der Dipole die elektrische Messung versagt.

[10]) Aus H. Hesselbarth u. A. Smekal, Kunststoff-Technik **13**, 33 (1943) geht eindeutig hervor, daß der Zerreißvorgang kompliziert verläuft, sodaß also die Zerreißfestigkeit als sehr komplexe Größe aufgefaßt werden muß. Die dabei ermittelten Werte sind weniger von der chemischen Konstitution des betreffenden Materials abhängig, sondern sehr viel mehr von den Störstellen des makromolekularen Aufbaus. Dagegen ist nach W. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. B, **42**, 1 (1939), Z. angew. Chem. **52**, 289 (1939), sowie P. Stöcklin, Kautschuk **18**, 151 (1942) und **19**, 3 (1943) die Bestimmung der Rückprallelastizität (zerstörungsfreie Prüfung!) physikalisch sehr viel übersichtlicher und liefert auch Zusammenhänge mit der chemischen Konstitution.

[11]) Wirkliche physikalische Eigenschaften wie Brechungsindex, Dichte u. a. nützen in diesem Falle nichts, da der Brechungsindex nur die Summe der Atomrefraktionen, also die Bruttoformel der Substanz liefert, ohne auf die Art der chemischen Bindungen Hinweise zu geben. In bezug auf die Dichten ist festzustellen, daß alle linearen Hochmolekularen hierin sehr ähnlich sind. Konstitutionelle Veränderungen innerhalb der Haupt- oder Seitenketten machen sich nicht oder nur wenig bemerkbar.

[12]) z. B. A. V. Blom, Kunststoffe **30**, 97 (1940).

[13]) E. Jenckel u. K. Ueberreiter, Z. physik. Chem., Abt. A, **182**, 361 (1938). — E. Jenckel, Glastechn. Ber. **16**, 191 (1938). — E. Jenckel, Z. Elektrochem. **45**, 202 (1939). — E. Jenckel u. E. Bräucher, Z. physik. Chem., Abt. A, **185**, 465 (1939). — K. Ueberreiter, Z. physik. Chem., Abt. B, **46**, 157 (1940). — K. Ueberreiter, Kunststoffe **30**, 170 (1940). — K. Ueberreiter, Angew. Chem. **53**, 247 (1940). — E. Jenckel, Kunststoffe **31**, 209 (1941). — E. Jenckel Angew. Chem. **54**, 475 (1941). — K. Ueberreiter, Kolloid-Z. **102**, 272 (1943).

ET genannt[14]). Die höhere Temperatur, von der ab eine Bewegung der Moleküle selbst möglich ist, wird Fließtemperatur FT[15]) genannt. Zwischen beiden liegt nach Ueberreiter eine „Flüssigkeit mit fixierter Struktur" vor.

Diese Vorstellung der Einfriertemperatur ET läßt sich zuerst nur für rein amorphe Substanzen anwenden, und in den unter[13]) angeführten Arbeiten werden auch nur an amorphen hochmolekularen Substanzen Einfriertemperaturen bestimmt. Nach unseren heutigen Kenntnissen

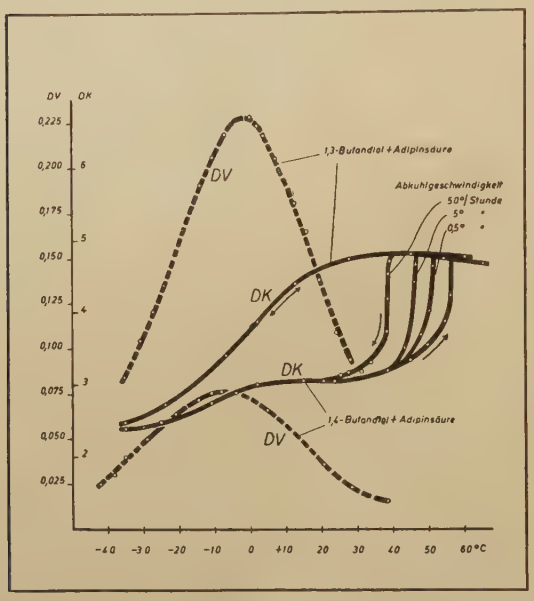


Abb. 2. Dielektrische Messungen mit 10^7 Hz an den Polyestern aus
1,3 — Butandiol + Adipinsäure
1,4 — Butandiol + Adipinsäure

über den Aufbau hochmolekularer Körper muß man aber erwarten, daß es auch in einer kristallinen hochmolekularen Substanz neben kristallinen Bereichen amorphe Bereiche gibt. Es sei hier auf verschiedene amerikanische Arbeiten [16], [17]) sowie auf die von Kratky[18]) entwickelten Vorstellungen für die Zellulose hingewiesen, nach der in den Fransenmizellen geordnete und ungeordnete Zwischenbereiche miteinander wechseln, so daß sich ein Fadenmolekül durch mehrere amorphe und kristalline Bereiche erstrecken kann. Dieser Aufbau wurde von Brill auch für die Polyamide angenommen[19]). Ebenfalls rechnen auch Broser, Goldstein und Krüger[20]) mit dieser Vorstellung, wobei für eine Anzahl Kettenpolymerer die Ausdehnung der kristallisierten Bereiche geschätzt und auch zum Teil beobachtet wurde. Der Volumenanteil der amorphen Phase im Verhältnis zur kristallinen Phase kann nur schwer angegeben werden und wird auch zudem von der Vorgeschichte der Substanz abhängen[17], [21]). Er wird in vielen Fällen geringer als der kristalline Anteil, aber wohl immer noch so hoch sein, daß man ihn in irgendeiner Weise zu einer charakteristischen Äußerung veranlassen kann, wie dies in [14]) an mehreren kristallinen hochmolekularen Substanzen geschehen ist.

4. Die zahlreichen neueren dielektrischen Untersuchungen [22]) an linearen hochmolekularen Substanzen zeigen alle das Verhalten hochviskoser Flüssigkeiten mit einem Abfall der DK nach niederen Temperaturen zu in einem mehr oder weniger breiten Temperaturbereich, in dem sich auch eine Maximalkurve des Verlustfaktors bemerkbar macht. Ein derartiges Verhalten liegt auch bei dem Polyester aus 1,3-Butandiol und Adipinsäure vor (siehe Abb. 2). Dieser Polyester kristallisiert nicht wegen der einen pro Elementareinheit vorhandenen CH_3-Seitengruppe[23]). Ersetzt man nun 1,3-Butandiol durch 1,4-Butandiol, so erhält man einen isomeren Polyester, der auf Grund seines geradlinigen Baues zur Kristallisation befähigt ist und so einen grundsätzlich anderen Kurvenverlauf ergibt, als der isomere Polyester aus 1,3-Butandiol-Adipinsäure. Die gleiche Bruttoformel der beiden Polyester äußert sich in der Gleichheit der Dielektrizitätskonstanten außerhalb des Dispersionsmeßbereiches, wobei beide Substanzen unterhalb des Dispersionsbereiches für die DK den optischen Wert aufweisen. Ihr verschiedener Bau äußert sich vor allem im verschiedenartigen Abfall der DK mit sinkender Tem-

[14]) In neueren amerikanischen Arbeiten, z. B. Fred E. Wiley, Ind. Engng. Chem. **34**, 1052 (1942), R. F. Boyer and R. S. Spencer, J. Appl. Phys. **15**, 398 (1944), **16**, 594 (1945), wird diese Temperatur als „second order transition point" bezeichnet.

[15]) Walter Buchmann, Kunststoffe **33**, 132 (1943). — Forsch. Ingenieurwes, Ausg. B, **12**, 174 (1941).

[16]) W. O. Baker and C. S. Fuller, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1120 (1943).

[17]) H. Mark, Ind. Engng. Chem. **34**,1343 (1942).

[18]) O. Kratky, Angew. Chem. **53**, 153 (1940). — O. Kratky, Kolloid-Z. **96**, 301 (1941).

[19]) R. Brill, Naturwiss. **29**, 220 (1941). — J. prakt. Chem. **161**, 49 (1942).

[20]) W. Broser, K. Goldstein u. H. E. Krüger, Kolloid-Z. **105**, 131 (1943); **106**, 187 (1944).

[21]) W. O. Baker, C. S. Fuller and N. R. Pape, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3275 (1940); **64**, 776 (1942).

[22]) S. O. Morgan and W. A. Yager, Ind. Engng. Chem. **32**, 1519 (1940). — D. J. Mead and R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2832 (1941). — T. W. Dakin, Trans. elektrochem. Soc. **83**, 309 (1943). R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. **63**, 369 (1941). — H. Roelig, ETZ **63**, 465 (1942). — W. Holzmüller, Z. Elektrochem. **47**, 129 (1941). — Physik. Z. **42**, 281 (1941). (Diese Zusammenstellung enthält nur Einzelbeispiele und ist bei weitem nicht vollständig!)

[23]) Der Einfluß der Seitenkette auf die Kristallisation linearer hochmolekularer Substanzen ist deutlich zu sehen in B. S. Biggs, C. J. Frosch and R. H. Erickson, Ind. Engng. Chem. **38**, 1016 (1946).

peratur. Im kristallinen Polyester wird beim Abkühlen ein Großteil der polaren Gruppen durch Kristallisation eingefroren, was sich durch einen scharfen Abfall der DK bei der Kristallisationstemperatur bemerkbar macht. Es bleibt ein Rest an noch beweglichen polaren Gruppen übrig — die DK liegt noch über dem optischen Wert —, die nur allmählich durch eine Temperaturerniedrigung über einen breiten Bereich eingefroren werden können. Hierbei entsteht dann wieder das übliche Bild der anomalen DK-Dispersion mit der Maximalkurve des Verlustfaktors. Die Festlegung der polaren Gruppen durch die Kristallisation macht sich im Gegensatz hierzu nur durch den scharfen DK-Abfall, aber nicht durch irgendeine DV-Maximalkurve bemerkbar. Man findet in der Umgebung der Kristallisations- bzw. Schmelztemperatur sowohl beim Abkühlen als auch beim Aufheizen niedere kaum noch von der Temperatur abhängigeDV-Werte. Beim nichtkristallinen Polyester aus 1,3-Butandiol und Adipinsäure können alle beweglichen polaren Gruppen nur durch Abkühlung in breitem Temperaturbereich eingefroren werden. In diesem Falle ist die Maximalkurve des Verlustfaktors erheblich höher als beim kristallinen Polyester.

Auf die gering aber doch einwandfrei verschiedene Temperaturlage der beiden DV-Maximalkurven soll hier kurz hingewiesen werden, da in einer späteren Arbeit die Gründe für dieses Verhalten anhand des umfangreicheren Materials klar zum Ausdruck kommt. Sie zeigt, daß der 1,3-Butandiol-Ester kettensteifer ist als der 1,4-Butandiol-Ester. Dieses mikromolekulare Ergebnis steht so in bemerkenswertem Gegensatz zum makromolekularen äußeren Befund, da das 1,4-Butandiolkondensat ein hartes Wachs, das 1,3-Butandiolkondensat dagegen eine zähe Flüssigkeit ist.

Die DK-Kurve des kristallinen Polyesters der Abb. 2 enthält nun noch eine Besonderheit insofern, als sich im Temperaturgebiet oberhalb der anomalen DK-Disperion eine Art Hysteresiskurve zeigt. Sie ist durch die bei Wachsen bekannte Erscheinung zu erklären, daß sich ihre Schmelzen weit unter den Schmelzpunkt unterkühlen lassen, bis sie plötzlich auskristallisieren. Diese Unterkühlung ist weitgehend zeitbedingt und die Schmelze wird bei um so höheren Temperaturen auskristallisieren, je länger man ihr dazu Zeit läßt. Das ist deutlich zu sehen aus den Teilkurven mit verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten. Beim Aufheizen der kristallisierten Substanz spielt dagegen die Aufheizgeschwindigkeit keine große Rolle. Bei jeder Geschwindigkeit treffen die Kurvenäste im selben Punkt, im Schmelzpunkt der Substanz, zusammen.

Die Abb. 2 legt nahe, daß eine lineare kristalline Substanz durch zwei Temperaturen charakterisiert werden kann: Einfriertemperatur und Temperatur des Schmelzpunktes. Die erste ist charakteristisch für die beginnende Beweglichkeit der Kettenelemente in den amorphen ungeordneten Bereichen. Da solche Bereiche auch in kristallinen hochmolekularen Substanzen vorhanden sind, besteht die Aussicht, daß man diese charakteristische Temperatur in allen linearen hochmolekularen Produkten bestimmen kann, in denen die Kettenbeweglichkeit genügend weit unterhalb der Zersetzungstemperatur einsetzt. Der Schmelzpunkt ist dagegen nur in den kristallinen hochmolekularen Substanzen bestimmbar, in denen Gitterkräfte das Kristallgefüge zusammenhalten, das bei einer bestimmten Temperatur auseinanderbricht. Für die dreidimensionale kristalline Anordnung liegen bei den kristallinen Polyestern und Polyamiden genügend röntgenographische Beweise vor[16]), [19]), [21]). In einer neueren amerikanischen Arbeit (die dem Verf. nur als Literaturzitat bekannt ist) scheint weiteres beweisendes Material hierfür vorhanden zu sein[24]).

Wie schon aus Abb. 1 hervorgeht, ist die Temperaturlage der anomalen DK-Dispersion frequenzabhängig, während zu erwarten ist, daß der über die DK gemessene Schmelzpunkt des kristallinen Anteils wohl kaum von der Frequenz abhängig sein dürfte. Tabelle I enthält die Ergebnisse derartiger Messungen an einem Polyester aus 1,4-Butandiol + Bernsteinsäure mit einem kryoskopisch in Naphtalin bestimmten Molekulargewicht von 1480 ± 50. Neben einem leichten Anstieg des Schmelzpunktes mit steigender Frequenz macht sich vor allem die starke Abhängigkeit des $ET_{elektr.}$ von der Frequenz bemerkbar.

Tabelle I.

	Frequenz in Hz							
	$1 \cdot 10^5$	$2.5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$	$2.5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^7$	$2.5 \cdot 10^7$	$3.7 \cdot 10^7$
S.P.	102—105°	103—108°	105—110°	105—108°	107—110°	108—112°	108—112°	110—115°
$ET_{elektr.}$	$-25 \pm 3°$	$-20 \pm 3°$	$-13 \pm 4°$	$-7 \pm 3°$	$-6 \pm 3°$	$+3 \pm 3°$	$+14 \pm 3°$	$+17 \pm 3°$

Abhängigkeit des S.P. und der $ET_{elektr.}$ von der Meßfrequenz bei einem Polyester aus 1.4-Butandiol + Bernsteinsäure.

[24]) W. O. Baker and C. S. Fuller, Ind. Engng. Chem. 38, 272 (1946).

Die mit steigender Frequenz sich immer mehr verringernde Differenz zwischen Schmelzpunkt und $ET_{elektr.}$ besagt nun, daß die beiden DK-Dispersionen, nämlich die scharfe DK-Dispersion der kristallinen Phase und die breite, verwaschene anomale DK-Dispersion der amorphen Phase, immer näher zusammenrücken und schließlich ineinander übergehen. Es kann so eine Kurvenform zustandekommen, wie sie in Abb. 3 gezeigt ist, die eine grundsätzlich andere Charakteristik aufweist als die beiden Kurven der Abb. 2. Bei Abb. 3 liegt ein Mischkondensat vor aus

0.5 Mol. 1.3-Butandiol,
0.5 Mol. 1.4-Butandiol,
1.0 Mol. Bernsteinsäure,

mit einem kryoskopisch bestimmten Molekulargewicht von 2360 $\pm$ 50. Das Mischkondensat

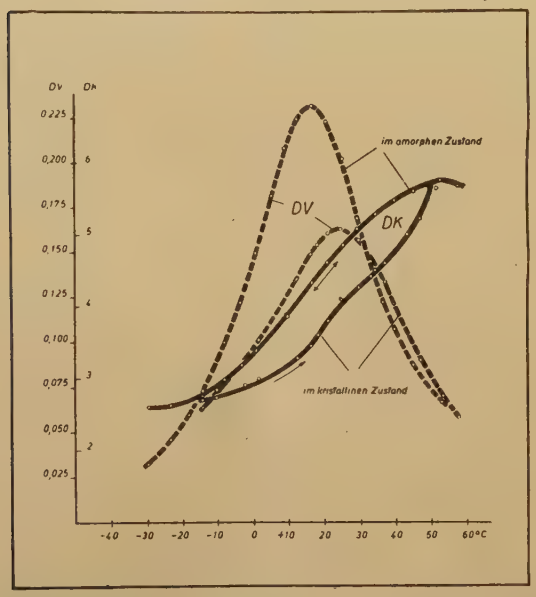


Abb. 3. Dielektrische Messungen mit 10^7 Hz an dem Mischkondensat aus
0,5 Mol. 1,3 Butandiol
0,5 Mol. 1,4 Butandiol
1,0 Mol. Bernsteinsäure

enthält auf durchschnittlich 19 kettenständige Atome eine seitständige CH_3-Gruppe, die den Schmelzpunkt gegenüber dem in Tabelle I angeführten Kondensat heruntersetzt und außerdem seine Kristallisationsneigung erheblich verkleinert. Man kann so im Gegensatz zu den Polyestern aus normalen Diolen und Dikarbonsäuren die dielektrischen Werte bei einer Abkühlgeschwindigkeit von etwa 50°/Stunde ohne Kristallisation verfolgen und erhält die höherliegende DK-Kurve. Dem immer noch amorphen Zustand entspricht eine DV-Kurve mit hohem Maximalwert. Die Kristallisation dieser Substanz erfolgt bei Raumtemperatur zögernd innerhalb einiger Tage, wonach sich dann die niedrigere DK- und DV-Kurve ergibt. Auch hier gibt das scharfe Zusammenlaufen beider DK-Kurven den Schmelzpunkt an.

Ein charakteristisches Kennzeichen für den kristallinen Zustand einer polaren linearen hochmolekularen Substanz ist der meist scharfe knickartige Übergang der DK beim Aufheizen der kristallisierten Probe, wobei die Temperatur dieses Knickes mit der Schmelztemperatur übereinstimmt. Die Hysteresiskurve der DK ist ein weiterer Hinweis auf die Kristallisation. Ihr Auftreten ist aber von der Versuchsführung, besonders von der Versuchszeit bedingt, wie die Abb. 2 zeigt. Bei Substanzen mit sehr starker Kristallisationsneigung ist es durchaus denkbar, daß bei langsamer Abkühlung Kristallisation ohne Unterschied zwischen Kristallisationstemperatur und Schmelztemperatur eintritt und somit keine Hysteresiskurve der DK erkennbar ist.

In dem Produkt der Abb. 3 führt die CH_3-Seitengruppe nicht nur zur Schmelzpunktserniedrigung, sondern auch zu einer Verringerung der Kristallisationsneigung. In diesem Falle ist die Versuchszeit weit kleiner als die zur Kristallisation erforderliche Zeit, und man wird deshalb beim Abkühlen und unmittelbaren Aufheizen eine zusammenfallende, weit geschwungene DK-Kurve ohne Anzeichen eines Sprunges finden. Die Kurve deutet so unter diesen Versuchsbedingungen auf eine amorphe Substanz. Die nach einer längeren Unterkühlung gemessene niedrigere DK-Kurve mit dem charakteristischen Knick beim Übergang zur höheren DK-Kurve zeigt jedoch, daß Kristallisation stattfinden kann, wenn man unter geeigneten Temperaturbedingungen eine genügend lange Zeit wartet, die in diesem Falle eine normale Versuchszeit bei weitem übertrifft. Als geeignete Temperatur erweist sich auch hier ein Bereich dicht unterhalb des Schmelzpunktes[17]). Stärkere Unterkühlung führt meist nicht zum Ziel, da die thermische Beweglichkeit in diesem Falle nicht genügend groß ist.

5. Für die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und Schmelzpunkt sowie Beginn der Kettenbeweglichkeit ist es erforderlich, auch die in gewissem Rahmen vorhandene Molekulargewichtsabhängigkeit zu berücksichtigen. Dies ist leider in der sonst richtung weisenden Arbeit von E. Jenckel[8]) nicht der Fall. Die Notwendigkeit einer derartigen Berücksichtigung ergibt sich ohne weiteres aus der Abb. 1. Sie ist auch schon aus einer Arbeit von K. Ueberreiter zu entnehmen[25]), der sowohl für Polystyrol als auch Polyisobutylen

[25]) K. Ueberreiter, Kunststoffe **30**, 170 (1940).

einen starken Anstieg der Einfriertemperatur mit steigendem Molekulargewicht fand bis zu einer Grenze, von der ab die Einfriertemperatur vom weiter ansteigenden Molekulargewicht unabhängig war. Irgendwelche Angaben über diese Molekulargewichtsgrenze, die im folgenden als kritisches Molekulargewicht gekennzeichnet ist, sind in der genannten Arbeit nicht enthalten.

Die Erklärung des ersten vom Molekulargewicht abhängigen und des zweiten vom Molekulargewicht unabhängigen Kurventeils mit dem dazwischenliegenden kritischen Molekulargewicht wird wohl folgendermaßen zu geben sein: Die Bewegung irgendeines Kettenteilstückes kann nicht unabhängig von den angrenzenden Kettenteilstücken erfolgen, sondern wird vielmehr durch die verhältnismäßig kettensteife Verbindung mit den angrenzenden Kettenteilstücken eine gekoppelte Bewegung eines größeren Kettenteilstückes zur Folge haben. Die Ausdehnung der zu gemeinsamer Bewegung fähigen zusammenhängenden Kettenteilstücke wird jedoch eine Grenze haben. Alle Kettenstücke, die außerhalb dieser begrenzten Kettenlänge oder außerhalb eines gewissen begrenzten verfilzten Bezirkes liegen, die beide durch ein Molekulargewicht charakterisiert werden können, sind in ihrer Beweglichkeit unabhängig von der des betrachteten Kettenstückes. In einem Molekülverband mit großen Fadenmolekülen ist der Wirkungsbereich einer gekoppelten gemeinsamen Bewegung wesentlich kleiner als das Durchschnittsmolekulargewicht der vorhandenen Fadenmoleküle. Die Einfriertemperatur ist nun ein Maß für die thermische Anregung zu dieser gemeinsamen Bewegung. Sie ist bei sehr kleinen Fadenmolekülen klein und steigt mit dem Längerwerden der Fadenmoleküle an, solange die angebauten Verlängerungen die gemeinsame Bewegung mitmachen. Sobald aber die Verlängerungen außerhalb des Wirkungsbereiches angebaut werden — das Durchschnittsmolekulargewicht der Fadenmoleküle das kritische Molekulargewicht überschritten hat — können sie sich unabhängig vom betrachteten Kettenstück bewegen, und die Einfriertemperatur steigt dann bei weiterer Erhöhung des Molekulargewichts nicht mehr an.

Nach dieser Erklärung sollte der Einflußbereich einer gemeinsamen gekoppelten Bewegung um so größer sein, je steifer die aufeinanderfolgenden Kettenelemente desselben Moleküls miteinander verbunden sind und je stärker die Verfilzung benachbarter Moleküle ist. Die Ergebnisse aus orientierenden Versuchen liegen durchaus in dieser Richtung und die bisherige Erfahrung läßt sich allgemein so ausdrücken: Je höher der vom Molekulargewicht unabhängige Höchstwert der Einfriertemperatur einer linearen hochmolekularen Substanz, desto höher ist auch ihr kritisches Molekulargewicht. Eine genauere Beziehung zwischen Einfriertemperatur und kritischem Molekulargewicht kann noch nicht gegeben werden. Qualitativ läßt sich jedoch folgendes aussagen: Kettenweiche Substanzen wie Polybutadien, Polyisobutylen u. a. haben niedrige Einfriertemperatur und geringes kritisches Molekulargewicht. Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polymethacrylsäureester u. ä. haben schon beträchtlich höhere Einfriertemperatur und ebenso auch stark erhöhtes kritisches Molekulargewicht. Bei Zellulose und ihren Derivaten dürften beide Größen nochmals stark erhöht sein.

Die hier angeführte Deutung hat gewisse Ähnlichkeit mit einer von W. Kuhn und H. Kuhn gegebenen Erklärung, die aus den Überlegungen und Untersuchungen an gelösten Fadenmolekülen hervorging[26]). In dieser Arbeit wird ein „statistisches Fadenelement A_m" abgeleitet, das mehrere monomere Bauelemente enthält, deren Bewegung voneinander abhängig ist, so daß ausgehend vom ersten Bauelement die Richtung der folgenden Bauelemente angegeben werden kann, so lange sie noch innerhalb des statistischen Fadenelements A_m eingebaut sind. Schon bei dem nächsten außerhalb des statistischen Fadenelements A_m angebauten Bauelement kann aber nichts mehr über seine im Verhältnis zum ersten Bauelement eingenommene Lage gesagt werden. In einer Tabelle dieser Arbeit sind die A_m-Glieder für verschiedene lineare hochmolekulare Substanzen angegeben und ein Vergleich zeigt, daß die A_m-Glieder im allgemeinen mit der Einfriertemperatur ansteigen, so daß also weitgehende Parallelität von A_m mit unserem kritischen Molekulargewicht vorhanden ist.

Ein Vergleich der beiden Werte beim gleichen Material hat jedoch bisher ergeben, daß das kritische Molekulargewicht um rund eine Größenordnung größer ist als das im selben Maß ausgedrückte statistische Fadenelement A_m. Der Unterschied der beiden Zahlen ist durch die Verschiedenheit der beiden Meßmethoden gegeben. W. Kuhn mißt gelöste Fadenmoleküle in einer Konzentration, in welcher die gegenseitige Beeinflussung wesentlich geringer ist als in festem Zustand. Die eigenen Messungen wurden demgegenüber in der Festsubstanz vorgenommen, in der die in großer Zahl vorhandenen zwischenmolekularen Bindungen zu starken gegenseitigen Beeinflussungen führen mit einer sehr ausgedehnten gekoppelten Bewegung. Die Lösung vermindert diese zwischenmolekularen Einwir-

[26]) Werner Kuhn u. Hans Kuhn, Helv. chim. Acta **26**, 1394 (1943).

kungen, sie kann vielleicht zusätzlich auch noch die Ketten weicher machen, wie die verschieden starke Knäuelung in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt. Die beiden Meßmethoden müssen so zu den unterschiedlichen Ergebnissen führen.

Für eine Untersuchung des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und Einfriertemperatur von linearen hochmolekularen Substanzen wird es nach dieser Molekulargewichtsabhängigkeit also nötig sein, entweder einen Vergleich zu ziehen auf Basis gleicher Molekulargewichte oder auf Grund des jeweiligen Endwerts der Einfriertemperatur, der vom Molekulargewicht unabhängig ist. Die Feststellung dieses Endwertes ist innerhalb einer polymerhomologen Reihe einfach zu treffen und erfordert lediglich einen relativen Molekulargewichtsvergleich.

Ultramikroskopie von Lyogelen

Von Ernst A. Hauser, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. U.S.A. und D. S. le Beau, wissenschaftlicher Direktor der Midwest Rubber Reclaiming Co., East St. Louis, Ill., U.S.A.

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 3. September 1946.)

Einleitend möchten wir darauf hinweisen, daß dieser Beitrag nicht als Originalarbeit im landläufigen Sinne des Wortes gewertet werden soll, sondern eher als Sammelreferat einiger unserer Forschungen und deren Ergebnisse. Mit dem Wiedererscheinen der Kolloid-Zeitschrift glaubten wir so allen deutschsprechenden Kollegen am besten die neueste Entwicklung auf dem Gebiete der Mikroskopie der Kolloide vor Augen führen zu können.

Vor einigen Jahren veröffentlichten McBain und seine Mitarbeiter ihre Untersuchungen von Fettsäuresalzen mit dem Elektronenmikroskop (9). Etwas später wurde dieselbe Methode von uns zur Herstellung von Naturkautschukpräparaten angewandt (2).

Bei völlig objektiver Betrachtung der zugegebenermaßen sehr interessanten Resultate mußte man aber bedenken, daß die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen ist, daß das hohe Vakuum im Elektronenmikroskop und die Bombardierung des Präparates mit Elektronen nicht ganz ohne Einfluß auf den Zustand und die Zusammensetzung des Lyogels sein könnte. Davon abgesehen ist das Elektronenmikroskop ein kostspieliges und nicht jedem Kolloidchemiker zugängliches Instrument. Daher erschien es uns von Interesse festzustellen, ob man die für die Herstellung der Präparate für das Elektronenmikroskop ausgearbeitete Methode nicht auch für die Ultramikroskopie mit auffallendem Licht anwenden könnte. Wir waren uns gleich von Anfang an darüber im klaren, daß hierfür nur ein Instrument in Betracht kam, dessen Beleuchtung dem jeweils zu untersuchenden Präparat Rechnung trägt.

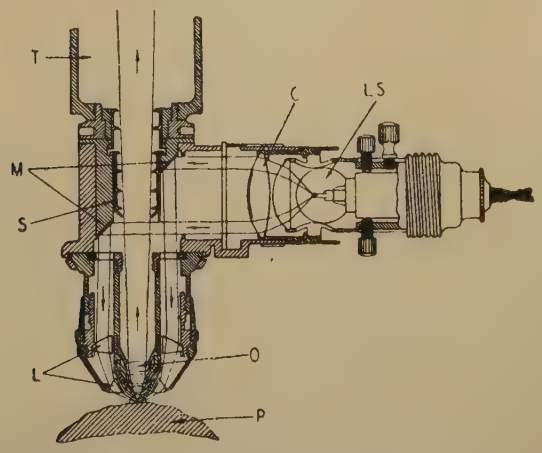


Abb. 1. Lichtführung durch den „Ultropak" (schematisch). T = Tubus, M = Spiegel, S = Blende, L = Linsenring, O = Objektiv, P = Präparat, C = Kondensorlinse, LS = Glühbirne.

Der „Ultropak" der Firma Leitz (8) schien uns allen Anforderungen zu genügen, weil das auf das Präparat kreisförmig einfallende Licht durch einen das Objekiv umschließenden Linsenring geleitet wird, der einen von der Brennweite des Objektives völlig unabhängigen Lichtkegel erzeugt, dessen Höhe und damit der Winkel, unter welchem das Licht auf das Präparat fällt, beliebig eingestellt werden kann. Liegt eine sehr flache Oberfläche zur Beobachtung vor, so empfiehlt es sich, durch Niederschrauben des Linsenringes einen sehr flachen Lichtkegel zu verwenden. Handelt es sich aber, wie bei der hier angewandten Methode um Präparate mit stark gewölbten oder durchbrochenen Oberflächen, so muß man durch Hochschrauben des Linsenringes einen sehr spitzen Lichtkegel erzeugen (3, 4). Die Konstruktion des „Ultropak" ist schematisch aus Abb. 1 zu entnehmen.

Herstellung des Präparates.

Die Lösung der zu untersuchenden Substanz wird in einer Petrischale auf einer mit ihr nicht mischbaren Flüssigkeit als dünner Film ausgebreitet. Dann wird ein sehr feines Drahtsieb, welches vorher ganz flach gewalzt wurde (Abb. 2), mittels einer Pinzette von unten flach durch den Film gehoben und das Lösungs- oder Dispersionmittel verdampfen gelassen. Man kann das Sieb auch direkt in die Lösung tauchen, oder die Lösung auf die Spitzen von zwei oder drei

Mikromanipulator-Nadeln bringen und dieselben nach Verdampfung des Lösungsmittels von einander entfernen (5). Wenn man die Lösung auf einem Sieb hat verdampfen lassen, wird dieses dann auf einen Objektträger gelegt und ist für die mikroskopische Beobachtung fertig.

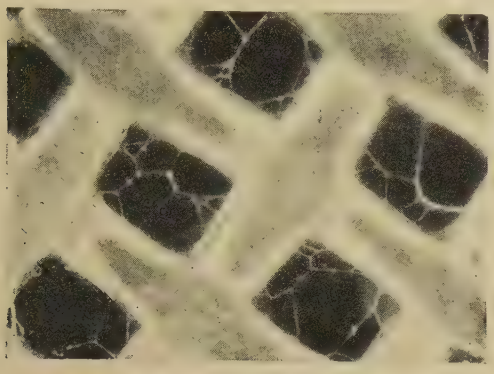


Abb. 2. Drahtsieb mit abgelagertem Präparat. Vergr. ungef. 250×.

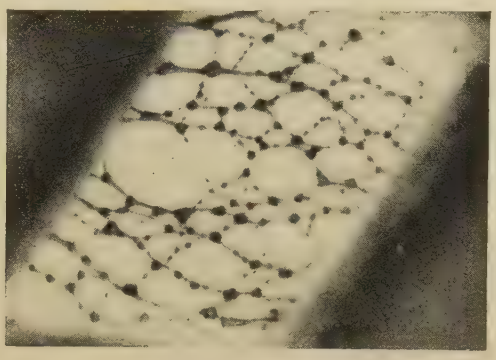


Abb. 3. Hevea-Kautschuk aus Benzinlösung. Vergr. ungef. 800×.

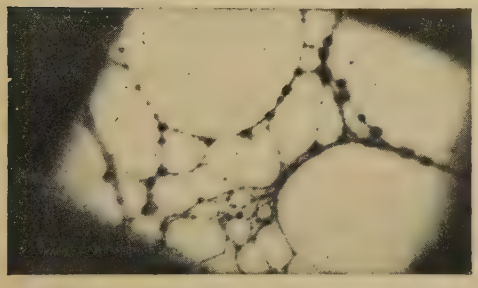


Abb. 4. Cryptostegia-Kautschuk aus Benzinlösung. Vergr. ungef. 800×.

Abb. 5. Guayule-Kautschuk aus Benzinlösung. Vergr. ungef. 800×.

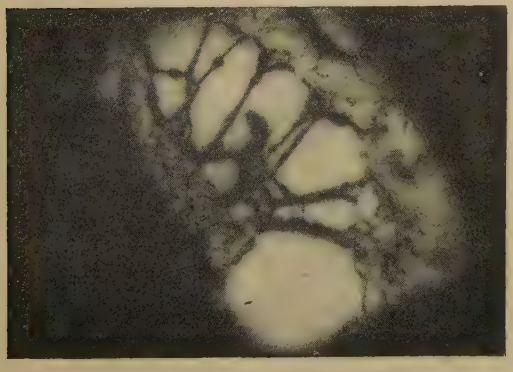


Abb. 6. Guttapercha. Vergr. ungef. 800×.

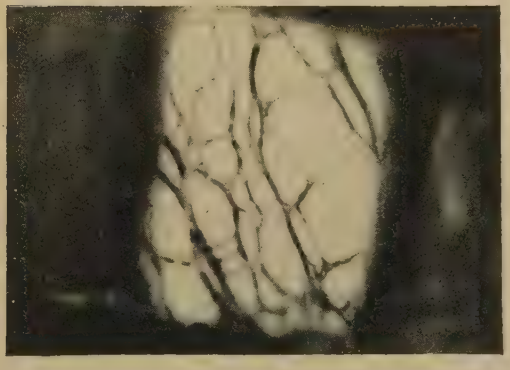


Abb. 7. Cryptostegia-Kautschuk, sofort nach Ablagerung.

Mikrophotographie.

Im Verlaufe unserer Arbeiten haben wir gefunden, daß die Wiedergabe des mikroskopischen Bildes auf Farbenfilm einen 3-dimensionalen Effekt gibt. Dies beruht zweifellos darauf, daß der Farbenfilm auf mehreren übereinandergelagerten Schichten aufgebaut ist. Diese Farbenaufnahmen können dann auf normalen Kopierpapieren vergrößert werden. Man erhält hierdurch einen umgekehrten ultramikroskopischen Effekt, den wir als „Lichtfeld-Ultramikrophotographie" bezeichnet haben (6). Wenn man die Mikrophotographien nicht für gewöhnliche Reproduktionen braucht, kann man natürlich mit dem Agfa-Verfahren auch einen Farbendruck machen.

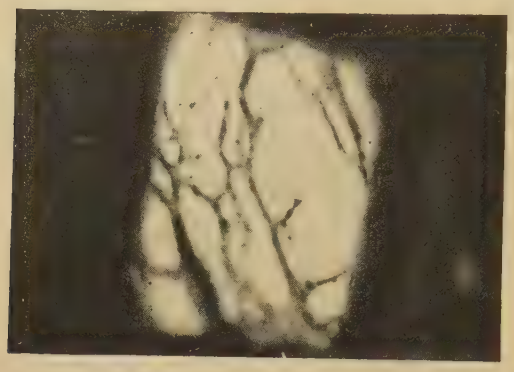


Abb. 8. Cryptostegia-Kautschuk, 15 Stunden nach Ablagerung.

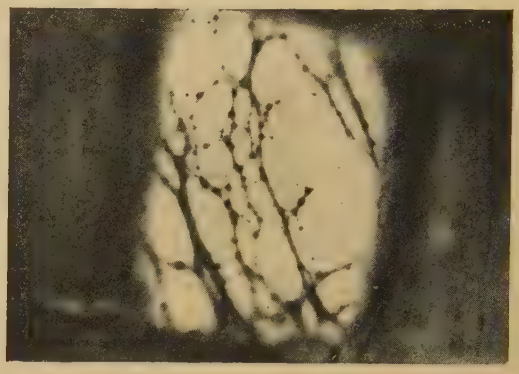


Abb. 9. Cryptostegia-Kautschuk, 30 Stunden nach Ablagerung

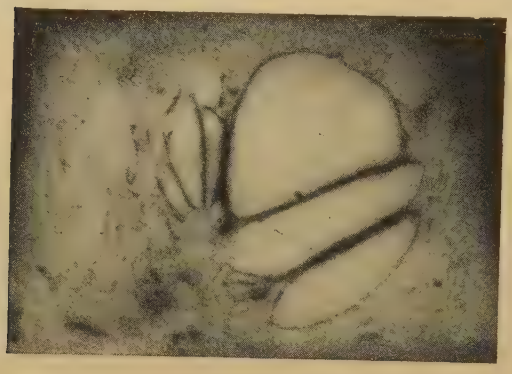


Abb. 10. Natriumoleat nach 48 Stunden Lagerung.

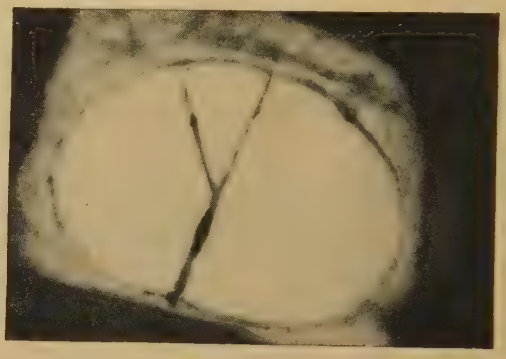


Abb. 11. Natriumoleat sofort nach Ablagerung.

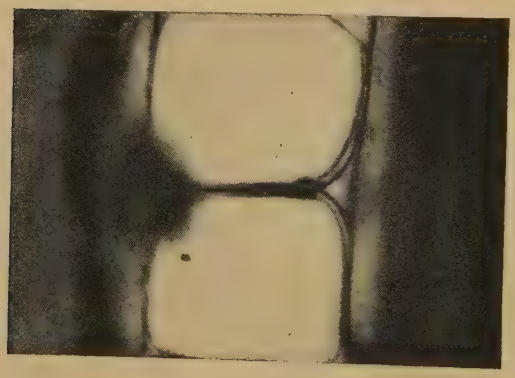


Abb. 12. Polystyrol.

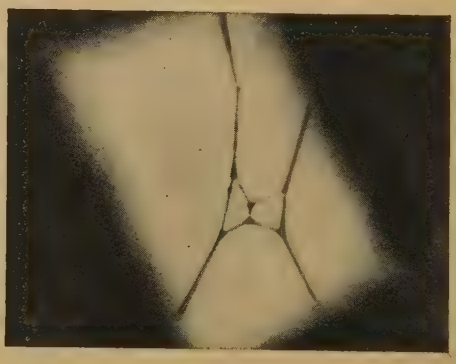


Abb. 13. Polyisobutylen (Mol.-Gew. 300 000).

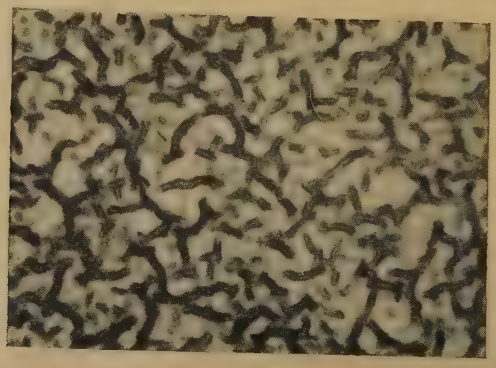


Abb. 14. Tonfilm (Alsifilm),

Naturkautschukpräparate.

Es ist schon lange bekannt, daß der Kautschuk, der von dem als Hevea brasiliensis Müll. Arg. bezeichneten Baum, sowie der von Cryptostegia grandiflora oder madagascariensis und dem Guayule-Strauch gewonnen werden kann, chemisch in seiner Zusammensetzung als Polyisopren bezeichnet werden muß. Dieselbe chemische Zusammensetzung wird auch der Guttapercha und Balata zugeschrieben. Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen wurde später festgestellt, daß Naturkautschuk der cis-Form des Polyisoprens, die Guttapercha und Balata der trans-Form entsprechen. Des weiteren unterscheiden sich die vorerwähnten Naturkautschuke durch die Verteilung der Molekulargewichte im Polymeren. Während Hevea eine ziemlich einheitliche Molekulargewichtsverteilung ergibt, findet man in Cryptostegia einen merklich höheren Prozentsatz von mittleren und niederen Molekulargewichten, und in Guayule ist der Prozentsatz an niederen Molekulargewichten ganz besonders ausgeprägt (7). Trotz dieser Fortschritte auf dem Gebiete der Kautschukchemie muß zugegeben werden, daß es sich hierbei fast ausschließlich um Theorien handelt, die auf indirekten Schlußfolgerungen aufgebaut sind. Unsere neue ultramikroskopische Methode gestattet nun diese Unterschiede sichtbar zu machen (Abb. 3, 4, 5, 6). Wir konnten aber auch feststellen, daß die Ausbildung dieser Strukturen nicht, wie bisher angenommen wurde, eine spontane ist, sondern eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Dies ist aus Abb. 7, 8 und 9, die von derselben Stelle des Präparates stammen, welches ungestört unter dem Mikroskop gelassen wurde, klar zu sehen.

Wir glauben, daß die Ursache für diese Änderung in der Formart der Ablagerungen auf Synärese der niederen Molekulargewichte und des Lösungsmittels, sowie der Gestalt der Moleküle beruht. Diese Beobachtung, die deutlich beweist, daß man die Ergebnisse der Elektronenmikroskopie, zumindest soweit sie sich auf die Untersuchung von Lyogelen beziehen, muß mit einigem Vorbehalt aufgenommen werden. Ein direkter Beweis für diese Auffassung ist die Tatsache, daß die auf dem Gelanteil beruhenden Fäden im Elektronenmikroskop oft reißen und vollkommen verhärten (2), während dies bei der Ultramikroskopie nicht der Fall ist.

Seifen.

Wir fanden eine weitere Unterstützung für diese Auffassung bei der Untersuchung von Fettsäuresalzen. Auch diese Substanzen ergaben im Elektronenmikroskop Fäden mit dornenartigen Auswüchsen (1, 9, 10). Wir haben nun gefunden, daß diese Dornen sich erst nach sehr langer Lagerung durch Reißen der Fäden ausbilden (Abb. 10, 11). In diesem Falle nehmen wir an, daß die Seifenmoleküle erst völlig ungeordnet vorliegen und erst allmählich in eine mehr geordnete Lagerung übergehen. Diese Auffassung steht auch mit der bekannten Tatsache im Einklang, daß Seifenmoleküle in einer Lösung sich nur langsam in der Oberfläche orientieren. Studien an sogenannten Kationenseifen haben ebenfalls den Wert dieser neuen Methode bewiesen, da sie einem die Unterschiede in der Filmbildung direkt vor Augen führt.

Kunstharze.

Zum Abschluß möchten wir mit den folgenden Mikrophotographien nur beweisen, daß diese neue Methode auch auf dem Gebiete der Kunstharze und ganz allgemein in der Kolloidchemie der Gele ihren Platz bereits gefunden hat (Abb. 12, 13, 14).

Wir hoffen mit diesem zusammenfassenden Bericht eine Anregung zum weiteren Ausbau dieser Methode auf anderen Gebieten der Kolloidchemie der Lyogele gegeben zu haben.

Literatur.

1. T. F. Anderson, Advances in Colloid Science, Bd. I, 353 (New York 1942).
2. C. E. Hall, E. A. Hauser, D. S. leBeau, F. O. Schmitt und P. Talalay, Ind. Eng. Chem. **36**, 634 (1944).
3. E. A. Hauser und D. S. leBeau, Ind. Eng. Chem. **37**, 786 (1945).
4. E. A. Hauser und D. S. leBeau, India Rubber J. **110**, 169 (1946).
5. E. A. Hauser und D. S. leBeau, Ind. Eng. Chem. **38**, 335 (1946).
6. E. A. Hauser und D. S. leBeau, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 153 (1946).
7. E. A. Hauser und D. S. leBeau, India Rubber J. **110**, 601 (1946).
8. H. Heine, Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. **48**, 450 (1931).
9. L. Marton, J. W. McBain und R. D. Vold, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1990 (1940).

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg (Vorstand: Prof. Dr. K. Freudenberg)

Röntgenstrukturuntersuchungen an Ligninen

Von H. Zahn und W. Lautsch (Heidelberg) (Eingegangen am 3. Januar 1944.)

Einleitung.

Die ersten Röntgenaufnahmen von Ligninkörpern stammen von J. R. Katz[1]). Er fand beim Azetylphenollignin einen amorphen Ring bei einem Netzebenenabstand von 4,2 Å, welcher undeutlich und breiter als der Hauptring im Röntgenogramm der amorphen Kohle war. Eine systematische Untersuchung lieferte R. Jodl[2]), welcher auch die früheren Ergebnisse zusammenstellte. Cuproxamlignin sowie Salzsäurelignin geben Röntgeninterferenzen, die sich durch die Annahme einer graphitähnlichen Struktur erklären lassen. Die Abmessungen der orthohexagonal indizierten Zelle in Å-Einheiten betragen:

$$a = 4{,}29,$$
$$b = 2{,}48,$$
$$c = 7{,}8.$$

Für die Ligninstruktur ist nach Jodl das Bestehen von ebenen Gebilden charakteristisch, welche durch hauptvalenzartig verknüpfte Kohlenstoffatome im Sinne kondensierter Sechsringsysteme gebildet werden. Diese Ebenen haben voneinander einen größeren Abstand von 3,9 Å, wobei der Zusammenhalt nicht durch Hauptvalenzen, sondern durch Nebenvalenzen bewirkt wird. Die Diagramme ähneln dem der „amorphen" Kohle und bestehen aus sehr verwaschenen Linien, aus deren Breite Jodl die Kristallitgröße berechnet hat. Hiernach sind die Kriställchen als schachtelförmig anzusehen mit einem Durchmesser von 15 und einer Höhe von 9 Å.

Gegen die von Jodl vorgeschlagene Indizierung der Röntgenaufnahmen von Fichtenlignin bestehen jedoch einige Bedenken. Insbesondere beträgt der Netzebenenabstand der mit (001) bezeichneten innersten Interferenz nur vereinzelt doppelt soviel wie 3,9 Å, wie man den Tabellen der Röntgeninterferenzen in der vorliegenden Arbeit sowie auch den Tabellen der verschiedenen Aufsätze von Jodl[3]) entnehmen kann. Es handelt sich daher sicher nicht um die erste Ordnung von 3,9—4,1 Å, vielmehr um eine unabhängige Interferenz.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns die Aufgabe gestellt, die röntgenographischen Untersuchungen auf ein breiteres Material auszudehnen, indem neben Fichtenlignin auch Buchenlignin sowie die neuerdings durch fermentative Dehydrierung von K. Freudenberg und H. Richtzenhain[4]) aufgebauten Modellsubstanzen für Lignin einbezogen wurden.

Präparate.

Sämtliche Präparate entstammen den Laboratorien Freudenberg, ihre Herstellung findet sich im folgenden zusammengestellt:

A. Buchenlignine.

1. Cuproxam-Buchenlignin[5]) durch Behandlung von Buchenholz mit 1 proz. Schwefelsäure und nachfolgender Einwirkung von Schweizer Reagens nach K. Freudenberg u. H. Fr. Müller [Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1810 (1938)] mit der Abänderung, daß die Vorbehandlung mit Kalziumrhodanid weggelassen wurde.
2. Salzsäure-Phosphorsäure-Buchenlignin[6]) bereitet nach K. Freudenberg und H. Fr. Müller [Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1821 (1938)], vgl. auch H. Urban, Cellulosechemie **7**, 73 (1926).
3. Essigsäure-Buchenlignin[7]), hergestellt nach der für Fichtenholz von F. Schütz und W. Knackstedt [Cellulosechemie **20**, 15 (1942)] gegebenen Vorschrift, vgl. auch K. Freudenberg und E. Plankenhorn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 857 (1942).

B. Fichtenlignine[8]).

4. Cuproxam-Fichtenlignin, bereitet durch Einwirkung von 1 proz. Schwefelsäure auf Fichtenholz und nachfolgende Behandlung mit Schweizer Reagens, vgl. K. Freudenberg, H. Zocher und W. Dürr [Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1814 (1929)].
5. Salzsäure-Fichtenlignin, erhalten durch mehrfache Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Fichtenholz (Labor.-Vorschrift).
6. Entazetyliertes Essigsäurelignin, hergestellt durch Einwirkung von Essigsäure-Magnesiumchlorid auf Fichtenholz nach F. Schütz und W. Knackstedt [Cellulosechemie **20**, 15 (1942)] und anschließend vorsichtige Behandlung mit n-Natronlauge, vgl. K. Freudenberg und E. Plankenhorn [Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 857 (1942)].
7. Nr. 6 tosyliert, nach A. **448**, 131 (1926), siehe auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 865 (1942).
8. Nr. 7 enttosyliert durch Behandlung mit Hydrazin [nach Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 865 (1942)].
9. Nr. 6 bromiert durch Einwirkung von Brom in Bromwasserstoffsäure nach K. Freudenberg, W. Belz und G. Niemann, [Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1554 (1929)].

[1]) E. Wedekind und J. R. Katz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1172 (1929).

[2]) R. Jodl, Brennstoffchemie **23**, 63, 163, 178 (1942).

[3]) R. Jodl, Brennstoffchemie **23**, 259 (1942).

[4]) K. Freudenberg und H. Richtzenhain, Ber. Dtsch. chem. Ges. **76**, 997 (1943).

[5]) Das Präparat stammt von Herrn Diplom-Chemiker G. Dietrich.

[6]) Hergestellt von Herrn Götz.

[7]) Überlassen von Herrn Dr. Acker.

[8]) Sämtliche Fichtenligninpräparate verdanken wir Frl. Dr. G. Piazolo.

10. Äthylenchlorhydrinlignin, bereitet nach F. Schütz, Cellulosechemie **19**, 33 (1941).
11. Nr. 10 tosyliert, vgl. Nr. 7.
12. Nr. 11 enttosyliert, vgl. Nr. 8.

C. Modellsubstanzen für Lignine[9] [10]).

Durch fermentative Dehydrierung von folgenden Phenolkörpern:

13. Ferulasäure.
14. Dihydroferulasäure.
15. Syringasäure.
16. Allyl-pyrogallol-dimethyläther[11]).

Die Aufnahmetechnik.

Nach unseren Erfahrungen an schwach streuenden Eiweißpräparaten hielten wir es für zweckmäßig, die Ligninsubstanzen nicht wie in verschiedenen früheren Arbeiten in Glaskapillaren dem Röntgenstrahl auszusetzen, weil Glas allein bereits eine nicht zu vernachlässigende Eigenstreuung ergibt. Zu einwandfreien Ergebnissen gelangt man mit gepreßten Präparaten, die sich aus dem angefeuchteten Pulver bei einem Druck von 200 Atm. erhalten lassen. Zur Aufnahme schneidet man aus den 0,5—0,6 mm dicken Platten Streifen von annähernd quadratischem Querschnitt. Als ein weiterer Vorteil besteht die Möglichkeit, etwaige Texturen durch Röntgenaufnahmen in verschiedenen Richtungen aufzusuchen. Die Aufnahmen wurden in verschiedenen Röntgenkammern hergestellt. Eine zylindrische Kammer mit einem Durchmesser von 57,3 mm verlangt bei 20 mA Stromstärke und Kupfer Kα-Strahlung eine Belichtungszeit von $^1/_2$ bis 2 Stunden. Mit dieser Kammer lassen sich die größeren Winkel vermessen. Für die Feststellung des innersten Ringes verwandten wir eine Spezialkammer mit ebenem Film, welche Netzebenenabstände bis zu 30 Å registriert[12]).

A. Röntgenaufnahmen von Buchenlignin.

Die Röntgenaufnahmen des Buchenlignins übertreffen diejenigen von Fichtenligninpräparaten in der Schärfe der Interferenzen und vor allem in der Ausbildung des innersten Ringes.

Bei den drei untersuchten Buchenligninpräparaten treten im Röntgenogramm jeweils zwei Paare von isotropen Interferenzen auf. Das eine besteht aus zwei starken Interferenzen, denen Netzebenenabstände von 7—8 sowie etwa 4 Å entsprechen, während das andere Paar diffuse verwaschene Interferenzen bei 2,1 und 1,2 Å mit abfallender Intensität besitzt. Die Vermessung der Aufnahmen findet sich in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I. Röntgeninterferenzen von Buchenlignin nach steigenden Glanzwinkeln geordnet.

Präparat	Röntgeninterferenzen in Å			
Cuproxamlignin	7,4	3,9	2,1	1,2
Salzsäure-Phosphorsäurelignin . .	7,1	4,0	2,1	1,2
Essigsäurelignin	7,7	4,0	2,1	1,2

Die Interferenz bei etwa 4 Å ist besonders stark und breit, sie läßt sich möglicherweise in zwei Interferenzen (4,1 und 3,6 Å) aufteilen. Die drei Buchenlignine unterscheiden sich im Röntgenogramm lediglich in der Lage des innersten Interferenzringes, der zwischen 7,1 und 7,7 Å schwankt. Das aus Lösung ausgefällte Essigsäurelignin besitzt den größten Abstand, was wir in ähnlicher Weise auch beim Fichtenlignin beobachten. Die geringe Anzahl isotroper Interferenzen erlaubt nicht die Herstellung einer sicheren Beziehung zu räumlichen Daten im Buchenlignin oder die Aufstellung einer Elementarzelle. Die beiden inneren Ringe bei 4 und 7—8 Å stammen wahrscheinlich von zwischenmolekularen Perioden. Das Buchenlignin kann z. B. in einer Art Kettenstruktur vorliegen, wobei die seitlichen Abstände einerseits 4 und andererseits 7—8 Å betragen würden. Für verschiedene Substanzen trifft in ähnlicher Weise das Bestehen von zwei starken Interferenzen zu, welche zwischenmolekularen Netzebenenabständen entsprechen, die meistens zwischen 4 und 12 Å liegen, wobei oft eine Anisotropie der Bindungsfestigkeit besteht. In der Tabelle II sind einige Beispiele angeführt:

Tabelle II. Kettenabstände aus Röntgenogrammen verschiedener hochmolekularer Körper:

Substanz	Kettenabstände in Å	
Buchenlignin	7,1—7,7	4,0
Hydratzellulose	7,0	4,0
Zellulose	8,35	3,92
β-Keratin	4,65	9,8
Elastin	4,45	11,6
Kollagen	4,64	12,2
Fibrin	4,7	10,1
Seidenfibroin	4,72	5,2
Superpolyamid	4,83	4,16

Die seitlichen Abstände der Ketten ergeben sich aus den Netzebenenabständen unter Berücksichtigung des Winkels β zwischen der a- und der c-Achse. Soweit dieser Winkel nicht bekannt ist, werden die Kettenabstände den Netzebenenabständen gleichgesetzt. Graphit fehlt in dieser

[9]) Siehe Fußnote 4.

[10]) Die Modellsubstanzen wurden uns freundlicherweise von Herrn Dozenten Dr. H. Richtzenhain überlassen.

[11]) H. Richtzenhain, unveröffentlichte Versuche.

[12]) Blendendurchmesser 0,3 mm, Abstand Präparat — Film 30 mm, Abfangen des Primärstrahls nach Kratky mit Bleipfännchen. Bei sämtlichen Filmen Gelatinefolien aufgelegt.

Aufstellung, da nur ein zwischenmolekularer Abstand zwischen den Schichten besteht.

Im Gitter der nativen Zellulose betragen die entsprechenden seitlichen Abstände der Ketten 3,92 und 8,35 Å[13]). Von diesem Gesichtspunkt aus kann man das Buchenlignin von der Zellulose durch eine weitgehende Zerstörung der Ordnung und Orientierung herleiten, so daß nur noch das allgemeine Bauprinzip übrigbleibt. Dieses besteht in der Kettenstruktur und der Anordnung der Ringebenen in der aus der a- und b-Achse gebildeten Ebene. Den Glykopyranoseringen der Zellulose entsprechen beim Lignin die aromatischen Ringe.

Buchenlignin ist weder als amorph noch als kristallin zu bezeichnen, sondern bildet eine Zwischenstufe zwischen diesen Grenzwerten der Ordnung.

Daß im übrigen eine Indizierung der beiden starken Röntgeninterferenzen als verschiedene Ordnungen derselben Interferenz (001 und 002 im Sinne Jodls) nicht angängig ist, geht aus der Tabelle I hervor, weil ein Zahlenverhältnis 2:1 für die Netzebenenabstände nicht besteht, da 7,4 statt 7,8 und 7,1 und 7,7 statt 8,0 gemessen wurden.

Die Deutung des zweiten Interferenzsystems (2,1 und 1,2 Å — vielleicht auch 1,6 Å) bereitet besondere Schwierigkeiten. Wir werden sehen, wie diese Interferenzen sowohl bei Buchen- wie bei Fichtenlignin und ferner den Modellsubstanzen für Lignin auftreten und stets dieselbe Lage besitzen, während die übrigen Interferenzen charakteristische Schwankungen aufweisen.

Röntgenographischer Nachweis des Lignins im Buchenholz.

Röntgenaufnahmen von gepreßtem Buchenholzmehl zeigen die Interferenzen der Zellulose in isotroper Ausbildung. Darüber hinaus ist eine Linie entsprechend einem Netzebenenabstand von etwa 9 Å zu beobachten, die mit großer Wahrscheinlichkeit dem innersten Ring des Röntgenogramms von Buchenlignin entspricht (7,8 Å). Dagegen ist die starke Ligninlinie bei 4 Å nicht von der an gleichem Ort befindlichen starken Zelluloselinie (3,9 Å) unterscheidbar. Die Röntgenaufnahmen des Buchenholzmehls enthalten einen beträchtlichen Teil diffuser Schwärzungen, die nicht von der Zellulose herrühren, wie Vergleichsaufnahmen von Buchenzellstoff zeigen. Ob aber die Maxima dieser Schwärzungen mit den diffusen Ringen von 2,1 und 1,2 Å im Lignindiagramm zusammenhängen, kann mit Sicherheit nicht ausgesagt werden, wiewohl es wahrscheinlich ist, da sie in ähnlicher Winkellage auftreten. Aus diesen Untersuchungen folgern wir, daß ein dem isolierten Lignin zum mindesten sehr ähnlicher Körper auch in situ im Buchenholz vorkommt. Die Verkleinerung des zwischenmolekularen Abstandes von etwa 9 Å im Holz auf 7—8 Å im isolierten Buchenlignin könnte von chemischen Veränderungen herrühren.

[13]) Bei den Zellulosen mißt die Interferenz bei 3,9 bzw. 4,1 die halbe Periode senkrecht zur a-Achse (002) und bedeutet nicht den Abstand der Ketten selbst, sondern der Schichten, in welchen die Cellobioseebenen angeordnet sind. Bei der Hydrat-Cellulose ist die (101)-Interferenz noch geeigneter (4,4 Å statt 5,5 Å bei nativer Cellulose.

B. Röntgenaufnahmen von Fichtenlignin.

Die Röntgenogramme verschiedener Fichtenligninpräparate sind noch weniger definiert als die des Buchenlignins. Während das Interferenzsystem 2,1 und 1,2 Å hier in gleicher Weise vorliegt, ist die Interferenz bei etwa 4 Å stärker und verwaschener und erstreckt sich auf ein großes Intervall von Abbeugungswinkeln (Netzebenenabständen von etwa 3—9 Å entsprechend, und ist daher als Flüssigkeitshalo anzusprechen. Die beim Buchenlignin deutlich registrierbare innere Interferenz (7—8 Å) fehlt beim Fichtenlignin entweder vollständig oder ist sehr schwach und wenig definiert. Unterschiede zwischen den auf verschiedenen Wegen isolierten Ligninpräparaten bestehen nur in der Lage und Ausbildung dieser inneren Interferenz (vgl. Buchenlignin). Daß es sich im Sinne der Auswertung Jodls um die erste Ordnung der Interferenz bei 4 Å handelt, ist wie beim Buchenlignin auch hier auszuschließen. Möglicherweise kommen Kettenstrukturen, wie wir sie beim Buchenlignin annehmen, in geringem Ausmaß auch im Lignin der Fichte vor.

Die einzelnen Ergebnisse finden sich in der Tabelle III. Zum Vergleich sind die Röntgeninterferenzen mit angeführt, die an einer Kapillare aus Lithiumglas erhalten wurden.

Tabelle III. Röntgenaufnahmen von Fichtenligninpräparaten.

Substanz	Netzebenenabstände in Å			
Cuproxamlignin .	7,8	4,2	2,1	1,2
Salzsäurelignin .	—	3,9	2,1	1,2
Essigsäurelignin .	11,0	4,2	2,1	1,2
Äthylenchlorhydrinlignin .	—	4,0	2,1	1,2
Kapillare aus Lithiumglas .	10,0	3,4	2.2 1,6	

Bei gepreßtem Cuproxamlignin treten bei parallelem Einfall der Röntgenstrahlen zusätzlich neue Linien auf, indem der amorphe Halo

von zwei scharfen Linien bei 4,55 und 4,17 Å überlagert wird. Ferner vermessen wir eine weitere kristalline Linie bei 2,21 Å. Da Cuproxamlignin einige Prozent Zellulose enthält und dieses in seinem Streuvermögen Lignin bei weitem übertrifft, hielten wir die zusätzlichen Interferenzen für solche aus dem Zellulosediagramm. Vergleichsaufnahmen von nativer und Hydratzellulose zeigten, daß die zusätzlichen Linien im Diagramm des Cuproxamlignins am besten auf Hydratzellulose passen. Es ist daher anzunehmen, daß im Verlauf der Herstellung des Cuproxamlignins Hydratzellulose gebildet wurde. Diese liegt in Form kleiner „Kriställchen" vor, die sich in der bekannten Weise beim Pressen orientieren.

Daß bei Ligninaufnahmen in Glaskörpern Störungen auftreten können, zeigt die Tatsache, daß eine bei Röntgenaufnahmen vielfach verwendete Kapillare aus Lithiumglas bei einer Belichtungsdauer, welche diejenige der Ligninaufnahmen nicht zu übersteigen braucht, ein Röntgenogramm liefert, dessen Schwärzungsmaxima teilweise mit Ligninlinien übereinstimmen (vgl. Tabelle III). Es handelt sich um den sehr breiten Halo zwischen Beugungswinkeln von 11—16° (4—2,8 Å) und die verhältnismäßig schärfere Interferenz bei 2,2 Å. Wir entnehmen diesen Ergebnissen, daß man Ligninaufnahmen zweckmäßigerweise nicht in Glaskapillaren herstellt, sondern in der beschriebenen Weise gepreßte Präparate ohne jede Trägersubstanz verwendet. Es ist bei dieser Präparation nicht zu befürchten, daß Deformationen des Gitters auftreten, weil Untersuchungen ergeben haben, daß Röntgenaufnahmen in verschiedenen Richtungen der gepreßten Präparate keine merklichen Unterschiede aufweisen, eine höhere Orientierung des Lignins demnach bei unseren Versuchsbedingungen nicht eingetreten ist. Die dem Cuproxamlignin beigemengte Hydratzellulose jedoch liegt in den gepreßten Präparaten in höherer Orientierung vor.

Der Schichtabstand von 4 Å.

Die stärkste Interferenz im Röntgenogramm des Fichtenlignins ist der breite Halo bei 4 Å. Er wird von Jodl als Abstand zwischen den Ligninschichtebenen aufgefaßt, die eine Graphitstruktur besitzen sollen. Wir versuchten nachzuprüfen, ob diese Interferenz einem zwischenmolekularen Abstand entspricht. Dies gelang durch Einführung eines großen Restes, z. B. der Toluolsulfonsäure in das Ligningerüst. Der Tosylrest ließ sich mit Hydrazin verhältnismäßig mild wieder abspalten. Das tosylierte Produkt besitzt im Röntgenogramm einen etwa um 10 Proz. vergrößerten Abstand[14]). Nach der Abspaltung des Restes wird das ursprüngliche Röntgenogramm wieder hergestellt. Die übrigen Interferenzen (2,1 und 1,2 Å) werden von diesen Veränderungen nicht betroffen. Daraus läßt sich ableiten, daß diese Interferenzen von einem andern Bindungssystem herrühren. Die Interferenz bei 4 Å entspricht einer schwächeren Bindung (zwischenmolekularer Abstand)[15]). Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle IV.

Tabelle IV. Röntgenaufnahmen chemisch veränderter Fichtenlignine.

Präparate	Röntgeninterferenzen in Å		
Essigsäurelignin			
entazetyliert	4,1	2,1	1,2
tosyliert*).	4,5	2,1	1,2
enttosyliert	4,1	2,1	1,2
Äthylenchlorhydrinlignin . .	3,9	2,1	1,2
tosyliert	4,3	2,1	1,2
enttosyliert	3,9	2,1	1,2
Essigsäurelignin			
bromiert	3,9	2,1	—

*) Der sehr schlecht vermeßbare innerste Ring liegt bei 9 Å für tosyliertes und 11,4 für enttosyliertes Essigsäurelignin. Von Interesse wären Dichtemessungen an Ligninderivaten im Zusammenhang mit den gefundenen Schwankungen von Netzebenenabständen.

Beim Bromieren von Essigsäurelignin finden wir eine geringe Einengung der 4 Å-Interferenz.

Da im Röntgenogramm des Lignins der Fichte im wesentlichen nur ein zwischenmolekularer Abstand auftritt, ist es naheliegend anzunehmen, daß hier eine Kettenstruktur wie beim Buchenlignin mit seinen zwei seitlichen, zwischenmolekularen Abständen nicht überwiegt, sondern in der Hauptsache eine Schichtstruktur vorliegt. Streng genommen läßt sich aus dem Bestehen nur einer Flüssigkeitsinterferenz nur ableiten, daß die Lignineinheiten einen statistisch schwankenden Abstand besitzen mit einem Häufigkeitsmaximum bei etwa 4 Å, ohne daß weitergehende Aussagen zunächst zulässig sind. Wegen des flächigen Baus der Lignineinheiten und der gelegentlich von früheren Autoren beobachteten höheren Orientierung bevorzugen wir die Annahme einer Schichtstruktur. In diesem Sinne stimmen wir mit Jodl überein, der das Fichten ignin als ein laminardifformes System auffaßt.

[14]) Auch beim Buchenlignin führt die Einführung des Toluolsulfosäurerestes zu Veränderungen im Röntgenogramm. Beim tosylierten Essigsäure-Buchenlignin sind die Abstände 7,3 und 4,3 Å gegen 7,7 und 4,0 beim unbehandelten Produkt.

[15]) Im allgemeinen enthalten die Flüssigkeitsringe auch innermolekulare Interferenzen.

Die Interferenzen 2,1, 1,6 und 1,2 Å.

Die einzelnen Schichten im Lignin, die einen mittleren Abstand von 4 Å voneinander besitzen, bestehen nach Jodl aus kondensierten Benzolringen in ähnlicher Weise wie Graphit. Jodl[16]) schlägt vor, daß die Graphitstruktur in kleinen Kristalliten vorkommt, welche in amorphe Zwischenbereiche in ähnlicher Weise eingelagert sind, wie man bei Gelatine zwischen Mizell und Fransen unterscheidet. Bei der Annahme der Graphitstruktur stützt sich Jodl auf die Übereinstimmung einiger Linien im Röntgenogramm des Lignins mit solchen des Graphits. Zwar konnten wir beim Cuproxamlignin keine so große Anzahl von genau meßbaren Röntgeninterferenzen registrieren wie Jodl; die von uns gefundenen Linien stimmen jedoch ebenfalls mit Interferenzen im Graphitdiagramm überein (2,1, 1,6 und 1,2 Å). Noch besser läßt sich das Ligninröntgenogramm mit demjenigen der Graphitsäure vergleichen. Diese unterscheidet sich nach U. Hofmann[17]) vom Graphit durch das Aufhören der dreidimensionalen Ordnung. Die hexagonalen Schichten sind nicht mehr definiert miteinander verbunden. Man hat hierfür in dem Verschwinden der (hkl)-Interferenzen und dem Auftreten der sogenannten Kreuzgitterinterferenzen (hk) ein sicheres röntgenographisches Kriterium. Es ist nun auffallend, daß unsere Ligninlinien nach ihrer Lage mit den Hauptinterferenzen des Graphitoxyds übereinstimmen. Man ist daher versucht, die Interferenzen bei 2,1, 1,6 und 1,2 Å mit (20), (21) und (02) als Kreuzgitterinterferenzen der Ligninnetze zu indizieren. Wenn auch die Lage dieser Linien mit denen der Graphitsäure übereinstimmt, so ist doch ihre Ausbildung deutlich verschieden, indem die Linien beim Lignin wesentlich weniger scharf und definiert vorliegen. Wir folgern daraus, daß das Fichtenlignin noch bedeutend weniger „kristallisiert" ist als Graphitoxyd. Man wird wohl Lignin am ehesten als eine Mesophase bezeichnen können. Aus diesem Grunde erscheint uns die mathematische Ableitung von Kristallitgrößen aus der Breite der Interferenzen nicht möglich zu sein, da die eine der Voraussetzungen der in Frage kommenden Formel, nämlich Fehlen von Gitterstörungen, beim Lignin nicht gegeben ist. Wenn auch einige Interferenzen im Röntgenogramm des Lignins in ihrer Lage mit Kreuzgitterinterferenzen der Graphitsäure übereinstimmen, ist noch nicht erwiesen, daß Lignin eine Graphitstruktur[18]) besitzt. Zwischen „amorpher" Kohle und Graphit kennt man viele Zwischenstufen in der Kristallitgröße, so daß die Behauptung, auch der amorphen Kohle komme eine Graphitstruktur zu, experimentell gesichert ist[19]). Beim Lignin tritt nur das eine Röntgenogramm mit sehr verwaschenen Interferenzen auf, ein Übergang zu einer besser kristallisierten Form ist bisher nicht gefunden worden. Die Breite der Interferenzen wird in solchen Fällen nicht durch eine geringe Kristallitgröße, sondern durch Störungen des Gitters, eine Welligkeit der Gitterebenen und Gittergeraden verursacht. Bei der komplizierten chemischen Struktur des Fichtenlignins ist eine bessere Ordnung im Gerüst erschwert. Wir gehen daher von einer Aufteilung des Fichtenlignins in kristallisierte Bereiche von Graphitstruktur und amorphe Fransenbereiche ab und fassen das Lignin einheitlich als einen Körper sehr geringer Kristallisation (Ordnung) auf, dessen Bau von den Gesetzen der statistischen Ordnung in zähen Flüssigkeiten bestimmt wird.

Wie sind nun die Interferenzen von 2,1, 1,6 und 1,2 Å zu erklären? Im Sinne Jodls sind bei der von ihm berechneten Kristallitgröße der graphitähnlichen Netze im Lignin von 10 Å Durchmesser mindestens 20 Benzolringe als Netz zusammenhängend anzunehmen und die genannten Interferenzen können auf dem normalen Wege durch scheinbare Reflexion an genügend vielen Netzebenen zustandekommen. Nach den Untersuchungen von Freudenberg und seinen Mitarbeitern besteht die Einheit des Fichtenlignins aus einem aromatischen Ring mit einer Seitenkette aus 3 Kohlenstoffatomen, die sich an der Bildung eines 5- oder 6-gliedrigen Sauerstoff-Heterozyklus beteiligt. Auch das Vorkommen von zwei- und dreidimensionalen Netzen ist diskutiert worden. Hierbei können zum Teil auch mehr als 2 Ringe miteinander kondensiert sein, zum Aufbau eines zusammenhängenden, aus mindestens 20 Ringen bestehenden Systems reichen diese Möglichkeiten jedoch nicht aus.

Es besteht somit die Aufgabe, durch systematische Untersuchungen zu klären, ob die im Röntgenogramm der Lignine registrierten verwaschenen Interferenzen von 2,1, 1,6 und 1,2 Å auch schon durch Beugung der Röntgenstrahlen

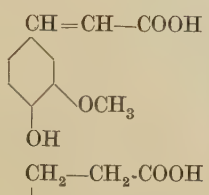
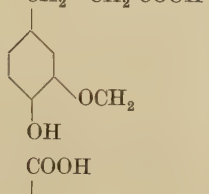
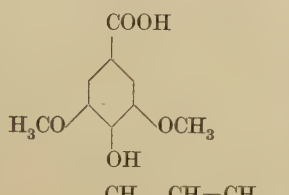
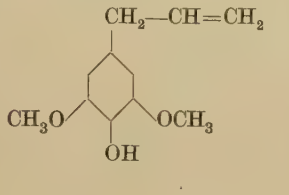
[16]) l. c. (Fußnote 2, 3).

[17]) U. Hofmann und E. König, Z. anorg. allg. Chem. **234**, 311 (1937).

[18]) Es sei hier bemerkt, daß auch aus dem Vergleich der Photometerkurven der Röntgenogramme verschiedener schlecht kristallisierter bzw. amorpher Körper wie amorphe Kohle, Lignin und Huminsäure usw. keine weitgehenden Analogieschlüsse gezogen werden dürfen. Vielmehr ergeben die verschiedensten praktisch amorphen Körper sehr ähnliche Röntgenogramme mit demselben Intensitätsabfall der diffusen Streustrahlung mit zunehmenden Abbeugungswinkeln.

[19]) Nach O. Ruff [Z. Elektrochem. **44**, 333 (1938)] liegen im amorphen Kohlenstoff keine ebenen Netze mehr vor, sondern eine ganz unregelmäßige Netzstruktur.

Tabelle V. Röntgeninterferenzen von Lignin-Modellsubstanzen

Ausgangsprodukt Name	Formel	Röntgeninterferenzen in Å					
Ferulasäure		11,4	5,4	3,7	2,1	1,6	1,2
Dihydroferulasäure		12,1	5,3	3,9	2,1		1,2
Syringasäure		6,1		3,8	2,1	1,6	1,2
Allyl-pyrogallol-dimethyl-äther*)		8,2		4,1	2,1		1,2

*) Siehe Fußnote 11.

an verhältnismäßig gering kondensierten Ringsystemen oder sogar auch an aus unkondensierten aromatischen Ringen bestehenden Ketten zustande kommen können.

In diesem Zusammenhange liegen erst wenige Versuche vor. An Bakelite C-Material wurden von uns Röntgeninterferenzen bei Netzebenenabständen von 2,1 und 1,2 Å gefunden, die nicht nur in der Lage, sondern auch in der verwaschenen Ausbildung mit den entsprechenden Interferenzen beim Lignin eine große Ähnlichkeit aufweisen. Daß eine Graphitstruktur für Bakelite wenig wahrscheinlich ist, liegt auf der Hand. Dieselben Interferenzen wurden auch auf Röntgenaufnahmen von Schafwolle und anderen Faserkeratinen registriert[20]). Hier handelt es sich wahrscheinlich um die 2. bis 4. Ordnung des Flüssigkeitshalos bei 4—4,6 Å, der bei der Beugung der Röntgenstrahlen an den Peptidketten des amorphen Anteils der Keratine entsteht. Aus solchen Befunden, deren Ergänzung wünschenswert ist, geht hervor, wie unsicher sich die Ableitung einer Graphitstruktur aus den verwaschenen Interferenzen 2,1, 1,6 und 1,2 Å gestaltet.

[20]) H. Zahn, Z. Naturforsch. 1, 690 (1946).

Röntgenographischer Nachweis des Lignins im Fichtenholz.

Vergleicht man Röntgenaufnahmen von gepreßtem extrahiertem Fichtenholzmehl mit solchen des Fichtenzellstoffs, so fallen zusätzliche diffuse Schwärzungen beim Holz auf. Die Maxima liegen in der Nähe der diffusen Interferenzen des Lignins. Zu einer einwandfreien Feststellung des Lignins im Röntgenogramm des Fichtenholzes reichen jedoch diese Befunde nicht aus. Der Halo bei 4 Å fällt mit einer starken Zelluloselinie zusammen und der innerste Ring ist im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Buchenlignin schon beim isolierten Lignin so wenig definiert, daß er beim Fichtenholz nicht erkannt werden kann. Man hat hierbei zu berücksichtigen, daß die Intensitätsverhältnisse der Röntgeninterferenzen des amorphen, schlecht streuenden Lignins zur gut kristallisierten und mengenmäßig überwiegenden Zellulose im Holz besonders ungünstig für das Lignin ausfallen.

Röntgenaufnahmen von Modellsubstanzen für Lignin.

Durch fermentative Dehydrierung von substituierten ein- und mehrwertigen Phenolkörpern gelang K. Freudenberg und H. Richt-

zenhain[21]) die Darstellung hochmolekularer Verbindungen, welche in wichtigen Eigenschaften den Ligninkörpern entsprechen.

Gepreßte Pulver verschiedener Modellsubstanzen zeigen im Röntgenogramm Interferenzen, deren Lage und Ausbildung weitgehend dem Lignin entspricht. An Ordnung übertreffen die Modellkörper das Lignin. Eine Übersicht über die gefundenen Interferenzen vermittelt die Tabelle V. Untersucht wurden zwei Typen von Dehydrierungsprodukten, Guajazyl- und Syringylderivate. Die Röntgenaufnahmen dieser Produkte unterschieden sich nur in der Lage der einen starken Interferenz, welche bei dem Dehydrierungsprodukt aus Ferulasäure und ihrem Dihydroderivat bei etwa 11—12 Å liegt, während die Dehydrierungsprodukte vom Syringyltyp diesen Abstand bei 6—8 Å besitzen. Ob hieraus eine Einteilungsmöglichkeit etwa nach Analogien zum Buchen- bzw. Fichtenlignintypus abgeleitet werden kann, muß weiteren Untersuchungen überlassen bleiben. Trotz der verschiedenen Interferenzlage des einen starken Ringes sind sich die Röntgenogramme der bis jetzt untersuchten Modellkörper in der Ausbildung der Interferenzen sehr ähnlich. Bei den Dehydrierungsprodukten aus Ferulasäure und Dihydroferulasäure tritt eine weitere Interferenz bei 5,4 Å auf, deren schärfere Ausbildung die noch nicht näher geprüfte Vermutung nahelegt, daß es sich um eine innermolekulare Periodizität in der Kettenrichtung handelt. Dafür spricht die Tatsache, daß das Dehydrierungsprodukt der Dihydroferulasäure wegen der verringerten seitlichen Anziehungskräfte größere zwischenmolekulare Abstände aufweist, während die fragliche Interferenz unverändert bei 5,4 Å gefunden wird. Möglicherweise ist eine solche die Periodizität in der Kettenrichtung wiedergebende Interferenz auch bei den Ligninen bei feiner Untersuchung festzustellen, während sie sich bisher durch die Überlagerung der breiten und starken Interferenz mit dem Schwerpunkt bei 4 Å dem Nachweis entzogen haben kann.

Schluß.

Aus der vorliegenden röntgenographischen Untersuchung verschiedener Lignine ziehen wir die Folgerung, daß sich aus den bis jetzt verfügbaren Röntgenaufnahmen keine weitgehenden Schlüsse auf die Struktur der Lignine ziehen lassen. Leider sind bisher keine Interferenzen aufgetreten, welche eine Periodizität in der Richtung der hauptvalenzartigen Verknüpfung der Einheiten wiedergeben. Die Lignine sind auch vom Standpunkt des Röntgenographen praktisch als amorph zu bezeichnen, was besonders für das Fichtenlignin gilt, während das Buchenlignin besser geordnet ist. Wir sind in der Lage, diese beiden Ligninarten röntgenographisch zu unterscheiden. Dem Buchenlignin kann eine Art Kettenstruktur zugeschrieben werden, welche eine entfernte Ähnlichkeit mit derjenigen der Zellulose besitzt. Für Fichtenlignin kommt eine Schichtstruktur in Frage, wobei allerdings diese Schichten sehr mangelhaft ausgebildet sind. Die Lignineinheiten sind gewellt und locker gepackt. Der geringe röntgenographisch festgestellte Ordnungsgrad der Lignine ist nicht das Resultat einer Überlagerung von submikrokristallinen Teilen mit amorphen Fransenbereichen; es handelt sich vielmehr um eine Fehlordnung, welche auf der Uneinheitlichkeit und der verwickelten chemischen Struktur beruhen dürfte und die ganze Ligninmasse charakterisiert.

Zusammenfassung.

1. Buchenlignine liefern ein isotropes Röntgenogramm geringer Ordnung. Zwei starke Interferenzen bei 4 und 7—8 Å entsprechen zwischenmolekularen Abständen zwischen den Ligninketten. Das Röntgenogramm enthält ferner verwaschene Ringe bei 2,1, 1,6 und 1,2 Å.

2. Die Ordnung des Fichtenlignins ist geringer als diejenige des Lignins der Buche. Im Röntgenogramm ist der innerste Ring sehr schwach ausgeprägt. Die Interferenz bei 4 Å ist sehr breit und verwaschen (Flüssigkeitshalo). Sie läßt sich durch Umsetzung des freien Hydroxyls mit Toluolsulfosäurechlorid reversibel aufweiten. Die verwaschenen Ringe bei 2,1, 1,6 und 1,2 Å wurden ebenfalls festgestellt. Fichtenlignin besitzt locker gepackte, wenig definierte Schichten mit einem mittleren Abstand von 4 Å.

3. Kondensationsprodukte verschieden substituierter Phenole (Modellsubstanzen für Lignin) liefern Röntgenogramme, die analog denen des Lignins aufgebaut sind. Die starken inneren Interferenzen liegen bei 6—12 und 3,5—4,2 Å. Bei den Kondensationsprodukten aus Ferulasäure und Dihydroferulasäure tritt eine weitere Interferenz bei 5,4 Å auf. Die verwaschenen Interferenzen 2,1, 1,6 und 1,2 Å werden ebenfalls festgestellt.

4. Die bisher bekannten Röntgenaufnahmen reichen zu einer sicheren Strukturbestimmung des Lignins nicht aus. Auch läßt sich eine Elementarzelle nicht angeben. Die Auffassung von Jodl, wonach Lignin eine Graphitstruktur besitzt, beruht hinsichtlich der als (001) bezeichneten innersten Interferenz auf einer zweifelhaften Auswertung. Aus den verwaschenen

[21]) Siehe Fußnote 4.

Interferenzen (2,1, 1,6 und 1,2 Å) läßt sich eine Graphitstruktur für Lignin nicht folgern,

5. Lignine sind Mesophasen geringer Ordnung. Beim Buchenlignin überwiegen Kettenstrukturen, beim Fichtenlignin Schichtenstrukturen.

Die Röntgenuntersuchungen konnten wir im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchführen. Herrn Dozenten Dr. Borchert sind wir für das freundliche Entgegenkommen zu besonderem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. H. Nowotny, Wien, danken wir für wertvolle Diskussionen.

Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung in trüben Medien

Von W. W. Lepeschkin (Bethesda, Maryland, U.S.A.)

(Eingegangen am 5. September 1944.)

1. In meinen früheren Arbeiten wurde gezeigt, daß aus der Größe der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen in Lösungen, Gallerten und festen Platten hochmolekularer Substanzen auf ihr Molekulargewicht geschlossen werden kann. Diese Streuung ist nämlich der Kubikwurzel aus dem Molekulargewicht ungefähr proportional[1]). In den meisten Versuchen wurden Lösungen, Gallerten und feste Platten der Substanzen verwendet, in welchen kein Tyndall-Effekt für dunkelrote Strahlen beobachtet wurde. Bei der Beschreibung der Anwendung der Methode an Hämozyanin von Helix pomatia wurde aber erwähnt, daß in nicht vollkommen optisch leeren Lösungen dieser Substanz die longitudinale Streuung durch Subtraktion der Tyndall-Streuung von der Gesamtstreuung erhalten werden kann. Die Tyndall-Streuung der Lösungen konnte durch die Vergleichsmethode gefunden werden, in welcher diese Streuung derjenigen einer Kolophonium-Suspension gleich angenommen wurde, die einen gleichen von oben beobachteten Tyndall-Effekt für dunkelrote Strahlen zeigte wie die Lösungen von Hämozyanin. Dieselbe Methode wurde auch zur Bestimmung des Molekulargewichts der Polysaccharide der Stärkekörner und der Vitaide der Hefe, Erythrozyten und verschiedener Pflanzen- und Tiergewebe gebraucht[2]), die nie optisch leer sind. Die Gesamtstreuung und der Tyndall-Effekt wurden in den in den zitierten Arbeiten ausführlich beschriebenen Apparaten photographiert und gemessen, wobei beide durch die Fläche der Streuungshalbkreise in Quadratmillimeter ausgedrückt wurden. Als Vergleichsuspensionen zur Bestimmung der Tyndall-Streuung wurden außer Kolophonium- auch Albumin- und Xylol-Dispersionen in verschiedenen konzentrierten Zuckerlösungen verwendet.

2. Bei der Auswahl der Vergleichssuspensionen muß beachtet werden, daß der Tyndall-Effekt grober Emulsionen und Suspensionen hauptsächlich durch Reflexion und Brechung der Strahlen in den Teilchen (Durchmesser 5 bis 300 μ) bedingt wird, während bei sehr kleinen Teilchen (100 mμ und weniger) er durch die Lichtbeugung an den Teilchen verursacht wird. Das Verhältnis der Strahlenmenge, die beim Tyndall-Effekt dunkelroter Strahlen von oben beobachtet wird, d. h. in der Richtung, die dem durch die Suspension laufenden Lichtbündel perpendikulär ist, zu der Strahlenmenge, die eine hinter die Küvette senkrecht gestellte photographische Platte erreicht, ist infolgedessen im ersten Fall vom Brechungsindex der Teilchen abhängig, verändert sich aber nicht mit der Größe der Teilchen. Wie die nach den früheren Angaben gemachte Tabelle I zeigt, ist dieses Verhältnis dem Logarithmus des Brechungsindex proportional. *V* bedeutet das erwähnte Verhältnis, wobei dasjenige für den Brechungsindex 1,380 gleich 1 gesetzt wurde. — (Vgl. Lepeschkin, Protoplasma **36** und **37**.)

Im Gegensatz zu den Dispersionen mit groben Teilchen ist in den Suspensionen mit kleinen Teilchen und hydrophoben Kolloidlösungen das Verhältnis der Menge nach den Seiten gesandter Strahlen zu der in der Richtung des Lichtbündels gesandter Strahlen vom Brechungsindex der Teilchen unabhängig. Dieses Verhältnis hängt aber merklich von der Teilchengröße ab: je kleiner die Teilchen, desto größer das Verhältnis. In den betreffenden Versuchen wurde die Tyndall-Streuung des dunkel- und ultraroten Lichts [Lichtfilter RG 5 Schott[3])] in den Suspensionen von Kolophonium (0,05 Proz.), essigsaurem Cholesterin (alte und frisch vorbereitete

[1]) W. W. Lepeschkin, Biochem. Z. **309**, 254 (1941); **314**, 135 (1943); Physik. Z. **43**, 489 (1942); Kolloid-Z. **105**, 141, 144, 205 (1943).

[2]) W. W. Lepeschkin, Protoplasma **35**, 95 (1940); **36**, 52 und 414 (1942); **37**, 25 (1943).

[3]) Das in dieser und den früheren Arbeiten verwendete Lichtfilter RG 5 war zwei Millimeter dick und ließ alle Strahlen von einer Wellenlänge 1050, 950 und 850 mμ, 96 Proz. Strahlen von 775 und 700 mμ, 77 Proz. Strahlen von 690 mμ, 24 Proz. von 680 mμ und 1 Proz. von 670 mμ durch.

Tabelle I.

Teilchen	Brechungsindex n	Log. desselben	V	V/Log. n
Hitzekoag. Albumin	1,380	0,140	1	7,1
Xylol in 56 Proz. Zucker	1,398	0,145	1,01	6,9
Xylol in 45 Proz. Zucker	1,422	0,153	1,09	7,1
Xylol in 30 Proz. Zucker	1,450	0,161	1,14	7,0
Olivenöl	1,470	0,167	1,16	6,8
Xylol in 10 Proz. Zucker	1,482	0,171	1,29	7,5
Xylol	1,503	0,177	1,32	7,4
Kolophonium	1,510	0,179	1,36	7,5

Tabelle II.

Substanz	B	F	V
Kolophonium (0,05 Proz.)	32	419	1
Alte Cholesterinsuspension	29	347	1,20
Denaturiertes Albumin (0,007 Proz.)	27,5	314	1,33
Frische Cholesterinsuspension	23	225	1,86
Schwefellösung	22,5	216	1,94
Silberlösung	4	25	17

Suspensionen) und kolloiden Lösungen von denaturiertem (aber nicht koaguliertem) Eialbumin, Schwefel und Silber[4]) durch hinter die Suspensionen gestellte photographische Platten (Agfa, Infrarot, 800, Rapid) aufgenommen (Expositionszeit 120 Sek., Schichtdicke 10 mm) und die erhaltenen Streuungshalbkreise gemessen. Alle verwendeten Suspensionen und kolloiden Lösungen hatten einen gleichen Tyndall-Effekt, der von oben für dunkelrote Strahlen beobachtet wurde. Auf die Größe der Teilchen wurde sowohl aus der Farbe des Tyndall-Effekts in weißem Licht und der durch die Suspensionen durchgehenden Strahlen als auch aus der Trübung dieser Suspensionen beim durchgehenden Licht geschlossen. Als Vergleichssuspension diente eine Olivenölsuspension, die im weißen Licht eine weiße Tyndall-Streuung und beim weißen durchgehenden Licht eine weiße Farbe hatte.

Die Reihe der Dispersionen mit dem sich verstärkenden blauen Ton der von oben beobachteten Tyndall-Streuung im weißen Licht war: Kolophonium S. < alte Cholesterin S. < denat. Albumin < frische Cholesterin S. < Schwefel < Silber. Bei der Silberlösung war die rein blaue Farbe nur am Meniskus zu sehen, weil die eigene Farbe der Lösung sich mit der Farbe der Tyndall-Streuung zu einem grünen Ton mischte. Beim durchgehenden Licht verstärkte sich die gelbe Farbe in derselben Reihe, wobei sie bei der Schwefellösung in orange schlug. Bei der Silberlösung war sie braun. Die Reihe mit der sich vermindernden Trübung war ebenfalls die gleiche. Es ist also anzunehmen, daß auch die Teilchengröße sich in derselben Reihe verminderte. Was nun die Resultate der Messung der Streuungshalbkreise anlangt, so sind sie in der Tabelle II zusammengestellt, in welcher B die Breite, F die Fläche der Streuungshalbkreise — ausgedrückt in Quadratmillimeter — und V das Verhältnis der von oben beobachteten Strahlenmenge des Tyndall-Effekts im dunkelroten Licht zu F bedeutet. Dieses Verhältnis bei der Kolophoniumsuspension wurde gleich 1 gesetzt.

3. Als erstes Beispiel wird hier das Molekulargewicht des Serumalbumins in einer trüben Lösung bestimmt und mit dem verglichen, das in seiner fast optisch leeren (im Dunkelrot) Lösung gefunden war. Das Serumalbumin wurde aus Menschenserum durch das Abtrennen der Globuline mit Ammoniumsulfat bis 42proz. Sättigung (p_H = 8), das Absetzen durch die Einstellung vom p_H der Lösung auf 3,9, die Auflösung in Wasser und Filtrieren durch den Filter 575 (Jena) gewonnen. Das p_H der Lösung wurde durch Zusatz von Azetatpuffer auf 4,8 (IEP) gesetzt. Die Trübung der Lösung ließ sich nicht durch das Filtrieren wegbringen. Beim durchgehenden Licht hatte die Lösung dieselbe Farbe wie eine kolloide Schwefellösung, die den gleich starken Tyndall-Effekt im Dunkelrot hatte, und zwar ebenso trübe wie diese. Auch

[4]) Die Kolophoniumsuspension wurde durch Verdünnung einer Ausgangslösung erhalten, die durch eine tropfenweise Vermischung von 1 ccm 5 proz. Alkohollösung dieser Substanz mit 20 ccm heißer $^1/_2$ proz. Gelatine dargestellt. Die Cholesterinlösung wurde durch eine tropfenweise Vermischung von einer notwendigen Menge einer Lösung von 1,2 g essigsauren Cholesterins in 12 ccm Äther und 110 ccm Alkohol mit Wasser dargestellt. Zubereitung kolloider Lösungen von Schwefel und Silber vgl. Abderhaldens Methoden, Bd. III.

Tabelle III.

Lösungen	Gesamtstreuung		korrigiert	Tyndall-Streuung (Schwefellösung)		Longitudinale St.
	B	F	F_0	B	F	
Serumalbumin, trübe	32	419	461	29,5	358	103
Serumalbumin, weniger trübe	19	160	173	12	75	99
Eialbumin	12,7	82	82	—	—	86

war die Farbe der Tyndall-Streuung im weißen Licht in beiden gleich. Infolgedessen wurde kolloide Schwefellösung als Vergleichssuspension verwendet. Die weniger trübe Lösung des Albumins, die aus einem anderen Menschenserum erhalten und vielmals durch denselben Filter filtriert wurde, hatte auch $p_H = 4{,}8$. Diese Lösung zeigte ebenfalls alle optischen Eigenschaften der kolloiden Schwefellösung, weshalb die letztere auch in diesem Falle als Vergleichssuspension benutzt wurde. Gleichzeitig mit beiden Serumalbuminlösungen wurde noch eine für dunkelrote Strahlen optisch leere Lösung von Eialbumin untersucht, deren Darstellung in meinen früheren Arbeiten beschrieben war [vgl. Kolloid-Z. **105**, 141 (1943)]. Das p_H der Lösung wurde ebenfalls durch einen Zusatz des Azetatpuffers auf 4,8 gestellt. Durch eine passende Verdünnung wurde die Konzentration aller Lösungen 5 g in 100 ccm gemacht (bestimmt durch Trocknen bei 100°, Extraktion mit Wasser und Trocknen bei 120°). Die longitudinalen Streuungen ultraroter Strahlen (Lichtfilter RG 5, Schichtdicke der Lösungen 10 mm, Abstand des Strahlenbündels vom Rande der Streifenblende $a = 3{,}5$ und Expositionszeit 120 Sek.) ist in der Tabelle III angegeben. F_0 bedeutet hier die Gesamtstreuung nach der Berücksichtigung der Absorption der dunkel- und ultraroten Strahlen durch die Lösungen, die auf dem photographischen Wege ermittelt wurde [vgl. Kolloid-Z. **105**, 141 (1943)]. Sie war für die trübe Serumalbuminlösung 10 Proz., für die weniger trübe Lösung desselben Albumins 8 Proz. und für Eialbumin 5 Proz. Alle Versuche wurden bei 20 bis 22° C gemacht.

Die Regel der Proportionalität zwischen der longitudinalen Streuung und der Kubikwurzel aus dem Molekulargewicht ergibt die folgende Gleichung:

$$103/86 = \sqrt[3]{M_1/M_2} \text{ und } 99/86 = \sqrt[3]{M_1/M_2},$$

wobei M_1 das Molekulargewicht des Serumalbumins und M_2 das des Eialbumins ist. Nehmen wir an, daß das Molekulargewicht des Eialbumins 34000 beträgt, so ist das des Serumalbumins $M_1 = 52000$ und 56000; nehmen wir aber mit Polson[5]) an, daß das Molekulargewicht des Eialbumins 40000 gleich ist, so ist das des Serumalbumins im Mittel 64000. Nach Sörensen[6]) ist dieses Molekulargewicht = 45000, während nach früheren Untersuchungen von Adair[7]) es 62000 gleich ist. Nach Briggs[8]) ist dieses Molekulargewicht bei der Kuh 60000 und beim Pferd 80000. The Svedberg[9]) gibt aber für Pferdeserumalbumin das Molekulargewicht 70000 an. Die von uns erhaltene Zahl ist also der von Adair erhaltenen am nächsten. Daß bei anderen Tieren noch andere Molekulargewichte gefunden werden, ist sehr wahrscheinlich.

4. Wir wenden uns jetzt zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Serumglobuline. Nach Adair (l. c. 1926) ist dieses Molekulargewicht 130000 bis 150000. Für Euglobulin wird sogar seine Größe 174000 gleich angegeben. Sörensen (l. c. 1930) nimmt an, daß dieses Molekulargewicht gleich 80000 bis 140000 ist. Nach den neuesten Angaben von The Svedberg (l. c. 1938) ist das Molekulargewicht der Serumglobuline des Pferdes 150000 und 167000. Nach früheren Versuchen desselben Forschers war es 104000 bis 106800. In der vorliegenden Arbeit wurde Euglobulin aus Menschenserum, dessen p_H durch einen Zusatz von Salzsäure auf 5,3 gestellt war, durch das Absetzen mit Ammoniumsulfat bis 30 Proz. Sättigung dargestellt. Nach Auswaschen des Niederschlages mit Ammoniumsulfat (30 Proz. Sättigung) wurde er in einer 5proz. Natriumchloridlösung gelöst. Das p_H der Lösung wurde durch Zusatz von Azetatpuffer auf 5,1 festgestellt. Die Trübung derselben konnte weder durch Zentrifugieren noch durch Filtrieren beseitigt werden. Sie hängt offenbar nicht nur von der Anwesenheit von Spuren denaturierter Proteine ab, sondern auch von der der Lipoide, die bekanntlich durch den Niederschlag mitgerissen werden. Went und Farago[10]) betrachten sogar Euglobulin als einen Komplex des Pseudoglobulins mit Lezithin. Der Niederschlag enthält ungefähr 1—2 Proz. Lipoide. Es war also vollkommen verständlich, daß die Tyndall-Streuung der erhaltenen Lösung im

[5]) Polson, Kolloid-Z. **87**, 149 (1939).

[6]) Sörensen, Kolloid-Z. **53**, 111 (1930).

[7]) Adair, Skand. Arch. Phys. **49**, 71 (1926).

[8]) Briggs, J. physic. Chem. **39**, 983 (1935).

[9]) The Svedberg, Kolloid-Z. **85**, 119 (1938).

[10]) St. Went und Fr. Farago, Biochem. Z. **230**, 238 (1931).

weißen Licht etwas gelblich im Vergleich mit der des Serumalbumins und der kolloiden Schwefellösung war. Als Vergleichssuspension wurde deshalb in diesem Falle eine frisch bereitete Suspension von essigsaurem Cholesterin genommen, die dieselbe Farbe hatte wie die Globulinlösung. Ihre gelbe Farbe beim durchgehenden Licht war ebenfalls so stark wie die der Cholesterinlösung, die einen gleich starken Tyndall-Effekt im Dunkelrot (Lichtfilter RG 5) hatte. Nun wurde die longitudinale Streuung der erhaltenen Globulinlösung, die 3,4 Proz. Protein enthielt, und der für dunkelrote Strahlen optisch leeren Eialbuminlösung derselben Konzentration und die Tyndall-Streuung der frisch bereiteten Cholesterinsuspension, die einen gleich starken Tyndall-Effekt im Dunkelrot hatte wie die Globulinlösung, gleichzeitig photographisch bestimmt (Filter RG 5, Schichtdicke 10 mm, $a = 3{,}5$ mm, Exposition 120 Sek.). Die Gesamtstreuung der Globulinlösung war: $B = 29$ und $F = 347$, die longitudinale Streuung des Albumins war: $B = 14{,}8$ und $F = 103$ und die Tyndall-Streuung der Cholesterinsuspension war $B = 20{,}8$ und $F = 188$. Nach der Berücksichtigung der Lichtabsorption, die für Globulin 5Proz. und für Albumin 4 Proz. war, erhalten wir: die longitudinale Streuung für Globulin = 364minus 188 = 176 und für Albumin 107. Das Molekulargewicht M wird also aus der Gleichung

$$176/107 = \sqrt[3]{\frac{M}{M_0}}$$

berechnet, wo M_0 das Molekulargewicht des Eialbumins ist. Ist dieses 34000 gleich, so ist $M = 156000$, ist aber $M = 40000$ gleich, so ist $M = 180000$[11]). Im Mittel ist also $M_0 = 168000$ gleich, was dem Svedbergschen Wert sehr nahe ist.

Pseudoglobulin wurde aus der von der Absetzung des Euglobulins zurückgebliebenen Lösung durch die Einstellung ihrer p_H auf 8 und ihre Vermischung mit Ammoniumsulfat bis 42Proz. Sättigung niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde nach seinem Auswaschen mit Ammoniumsulfat und Abzentrifugieren in 3 Proz. Natriumchlorid + Azetatpuffer ($p_H = 5{,}2$) gelöst und die Lösung, deren Trübung nicht weggebracht werden konnte, zur Bestimmung der longitudinalen Streuung verwendet. Da die Farbe ihres Tyndall-Effekts im weißen Licht und ihre Farbe beim durchgehenden Licht der einer kolloiden Schwefellösung gleich war, so wurde diese Lösung als Vergleichssuspension verwendet. Die Gesamtstreuung der Globulinlösung, deren Konzentration 4,8 Proz. betrug, war (Lichtfilter RG 5, Schichtdicke 10 mm, $a = 3{,}5$ mm und Expositionszeit 120 Sek.): $B = 23$ und $F_1 = 224$, die der gleichkonzentrierten optisch leeren Eialbuminlösung: $B = 10$ und $F_2 = 58$. Die Tyndall-Streuung der kolloiden Schwefellösung war: $B = 18$ und $F_3 = 145$. Nach der Berücksichtigung der Absorption waren $F_1 = 235$ und $F_2 = 62$ und die longitudinale Streuung der Globulinlösung: 235 — 145 = 90; das Molekulargewicht des Pseudoglobulins ergab sich aus der Gleichung:

$$90/62 = \sqrt[3]{\frac{M}{M_0}}.$$

Ist $M_0 = 34000$, so ist $M = 102000$, ist aber $M_0 = 40000$, so ist $M = 120000$, im Mittel ist also $M = 110000$. Dieser Wert ist dem in den früheren Versuchen von The Svedberg erhaltenen sehr nahe.

5. Im Serum sind außer Proteinen (7 bis 8Proz.) noch 0,04—0,14Proz. Cholesterin (hauptsächlich in Esterform) und 0,1—0,2 Proz. Lezithin vorhanden. Infolgedessen war die Tyndall-Streuung des menschlichen Serums, dessen Trübung nicht weggebracht werden konnte, gelblicher im weißen Licht als die einer kolloiden Schwefellösung, hatte aber die Farbe der Tyndall-Streuung der frisch vorbereiteten Cholesterinsuspension, so daß diese Suspension als Vergleichssuspension bei der Bestimmung des mittleren Molekulargewichts der Serumproteine verwendet wurde. Da der Gedanke mehrmals ausgesprochen wurde, daß die vom Serum erhaltenen einzelnen Proteine Kunstprodukte sind, war es interessant, diesen Gedanken durch die Bestimmung dieses mittleren Molekulargewichts im intakten Serum zu prüfen. Ein Beispiel dieser Bestimmung soll hier angeführt werden.

Abzentrifugiertes Menschenserum ($p_H = 7{,}5$) gab bei Schichtdicke von 10 mm, Expositionszeit 150 Sek., $a = 3{,}5$ mm und Lichtfilter RG5 die Gesamtstreuung $B = 24$ und $F = 243$, oder mit der Berücksichtigung der Absorption der roten und ultraroten Strahlen $F = 273$. Die Tyndall-Streuung einer frisch vorbereiteten Cholesterinsuspension, die den gleichen von oben beobachteten Tyndall-Effekt im Dunkelrot (Filter RG5) hatte, war: $B = 15$, $F = 112$, so daß die longitudinale Streuung 161 betrug. Eine Eialbuminlösung ($p_H = 4{,}8$) von derselben Konzentration wie die Konzentration der Proteine im Serum (7,9 Proz.) hatte die longitudinale Streuung $B = 14$ und $F = 95$ oder nach der Absorptionszugabe 102. Das mittlere Molekulargewicht der Serumproteine $M = (161/102)^3 \cdot 37000 = 140000$. In einem anderen Falle war

[11]) Bei einer genauen Berechnung des Molekulargewichts ist auch die Reflexion des Lichts von den Küvettenwänden zu berücksichtigen, die 4 Proz. ist. Nach dieser Berücksichtigung ist $M = 150000$ oder 176000 und im Mittel 163000.

es 122000. In den meisten Fällen war es aber höher (170000 bis 400000). Da im menschlichen Serum Albumin ungefähr 60 Proz. und Globuline 40 Proz. der Gesamtproteine betragen, so müssen wir zu dem Schluß kommen, daß die oben angeführte Annahme berechtigt ist. Die aus Serum gewonnenen einzelnen Proteine scheinen nur Zerfallprodukte der im Serum anwesenden nativen Proteine zu sein.

Zusammenfassung.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Methode der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen in trüben Medien wird durch die Substraktion der Tyndall-Streuung für diese Strahlen von der Gesamtstreuung im betreffenden Medium erhalten. Die Tyndall-Streuung wird nach der Vergleichsmethode gefunden, indem eine Suspension oder kolloide Lösung ausgesucht wird, die nicht nur einen gleichstarken von oben beobachteten Tyndall-Effekt für dunkelrote Strahlen (Lichtfilter RG 5) wie das zu prüfende Medium hat, sondern auch ein gleiches Verhältnis der von oben beobachteten Tyndall-Streuung zu der durch eine hinter das Medium gestellte photographische Platte aufgenommenen Tyndall-Streuung zeigt. Während das Verhältnis bei groben Suspensionen und Emulsionen hauptsächlich vom Brechungsindex der Teilchen abhängt (Proportionalität zum Log. dieses Index), hängt es bei feinen Suspensionen und kolloiden Lösungen von der Teilchengröße ab. Beim Auswählen der Vergleichssuspension muß also die Farbe des Tyndall-Effektes im weißen Licht, die Farbe des durch das Medium durchgehenden Lichts und in vielen Fällen auch die Trübung des Mediums beim durchgehenden Licht berücksichtigt werden. Die nach der angegebenen Methode gemachten Bestimmungen des Molekulargewichts des Serumalbumins, Pseudoglobulins und Euglobulins ergaben die Werte, die den von früheren Forschern mit anderen Methoden gefundenen ähnlich waren. Als Vergleichssuspensionen wurden kolloide Schwefellösung und frisch bereitete Suspensionen essigsauren Cholesterins verwendet. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichts der Proteine im nativen Serum zeigte, daß die nach üblichen Methoden erhaltenen einzelnen Serumproteine im Serum nicht präformiert zu sein scheinen.

Diese Arbeit wurde im Physiologischen Institut der Universität Wien vorbereitet und im Institut Zeileis, in dem ich ausgezeichnete Arbeitsmöglichkeiten gefunden habe, durchgeführt. Dem Direktor des Institutes, Dr. F. Zeileis, möchte ich hier meinen herzlichen Dank für seine Gastfreundlichkeit aussprechen.

Aus dem Physikalischen Laboratorium der Optischen Werke C. A. Steinheil Söhne, München

Über die Reflexion weißen Lichtes an mit mehreren dünnen Schichten bedecktem Glase

Von Peter Brauer

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 16. August 1947.)

1. Aufgabenstellung.

Die Reflexion r des Lichtes an einer nicht absorbierenden Substanz (im folgenden „Glas" genannt), die mit nichtabsorbierenden dünnen Schichten überzogen ist, hängt von einer Anzahl Variabler ab: Bezeichnet $i_e\,d\lambda$ die einfallende und $i_r\,d\lambda$ die reflektierte Intensität, so ist bei senkrechtem Einfall[1])

$$r = \frac{i_r\,d\lambda}{i_e\,d\lambda} = r\,(\lambda;\ n_0;\ n_1;\ n_2 \ldots n_{k+1};\ d_1;\ d_2 \ldots d_k)\,.$$

Hierin bedeutet λ die Wellenlänge des Lichtes, n den Brechwert des vom Licht durchsetzten Stoffes und d die Schichtdicke. Der Index 0 kennzeichnet das Außenmedium — z. B. Luft —, der Index 1 die an das Außenmedium grenzende Schicht, der Index 2 die nächste Schicht usf., k die letzte Schicht und $k+1$ die (dicke) Grundsubstanz — z. B. Glas. Die Berechnung von $r\,(\lambda)$ für bestimmte Anordnungen ist von mehreren Autoren mit verschieden gearteten Vernachlässigungen ausgeführt worden[2]).

In vielen Fällen interessiert jedoch weniger die von der Wellenlänge abhängige Größe $r\,(\lambda)$ als vielmehr die integrale Reflexion R, im folgenden Gesamtreflexion genannt. Dies trifft

[1]) Die Beschränkung ist für die Hauptsache im folgenden nicht wesentlich.

[2]) Aus der umfangreichen Literatur seien genannt: A. Smakula, Glastechn. Ber. **19**, 377 (1941), daselbst ältere Literatur, ferner H. Schröder, ZWB-Bericht Nr. 1487 (1941), Thiele, ZWB-Ber. Nr. 1631 (1942), K. Hammer, Z. techn. Phys. **24**, 169 (1943). — Anmerkung bei der Korrektur: Von neueren Arbeiten, soweit sie dem Verf. zugänglich waren, sind zu nennen: D. L. Caballero, J. Opt. Soc. Am. **37**, 176 (1947); A. Vašiček, J. Opt. Soc. Am. **37**, 623 (1947).

z. B. bei dem Problem der Reflexverminderung bei Glasflächen zu, die in einem für die Benutzung vor dem menschlichen Auge bestimmten optischen Gerät verwendet werden. Für die Güte einer Reflexionsverminderung ist offenbar das Verhältnis der Helligkeit des reflektierten zur Helligkeit des einfallenden Lichtes maßgebend[3]). Ist $e(\lambda)$ die Energieverteilung der Lichtquelle und $a(\lambda)$ die spektrale Verteilung der Augenempfindlichkeit, und bezeichnet man das Produkt aus beiden mit $A(\lambda) = ea$, so ist die Gesamtreflexion R

$$R = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A(\lambda)\, r(\lambda)\, d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A(\lambda)\, d\lambda}. \qquad 1]$$

Es ist natürlich möglich, für irgend einen bestimmten Verlauf von $r(\lambda)$ mit Hilfe der empirisch punktweise bekannten Kurve $A(\lambda)$ die Gesamtreflexion numerisch oder graphisch zu bestimmen. Viel wichtiger wäre es jedoch, durch Ausführung der bestimmten Integration über λ in 1] einen Ausdruck für R zu erhalten, in dem nur noch die „Schichtvariablen" n_i und d_i vorkommen, weil man z. B. nur dann Fragen wie: für welche Werte der Schichtvariablen ist die Gesamtreflexion am kleinsten? analytisch lösen kann. Diese Möglichkeit, das sonst sehr unübersichtliche Problem analytisch zu überblicken, scheint eine Lösung selbst mäßigen Näherungsgrades zu rechtfertigen.

2. Berechnung der Gesamtreflexion.

Für den Fall eines mit nichtabsorbierenden dünnen Schichten überzogenen Glases soll nunmehr die Ausrechnung von 1] versucht werden. Wie H. Schröder[4]) gezeigt hat, kann man solche Probleme mit guter Näherung so behandeln, daß man lediglich die Reflexion an den einzelnen Grenzflächen berücksichtigt. Tut man dies, so erhält man bei senkrecht einfallendem Licht der Amplitude 1 für die reflektierte Amplitude unter Vernachlässigung des mehr als einmal reflektierten Lichtes

$$\mathfrak{a} = a_0 + a_1(1 - a_0^2)\, e^{-i\Delta_1} + a_2(1 - a_1^2)(1 - a_0^2)\, e^{-i\Delta_2} + \cdots \qquad 2]$$

wofür wir abgekürzt schreiben

$$\mathfrak{a} = y_0 + y_1 e^{-i\Delta_1} + y_2 e^{-i\Delta_2} + \cdots\cdots \qquad 2a]$$

Hierin bedeutet

$$a_k = \frac{n_{k+1} - n_k}{n_{k+1} + n_k} \qquad 3]$$

den nach Fresnel berechneten Anteil des Lichtes, der an der Grenzfläche zwischen den Medien mit den Brechwerten n_k und n_{k+1} reflektiert wird, und

$$\Delta_k = 4\pi \frac{n_1 d_1 + n_2 d_2 + \ldots + n_k d_k}{\lambda} = c_k \pi \frac{\lambda_0}{\lambda}, \qquad 4]$$

wenn $c_k\, \lambda_0 = 4\, \Sigma n_k\, d_k$; $c_0 = 0$ gesetzt wird, die Phasendifferenz dieses Lichtes gegenüber dem an der ersten Grenzfläche reflektierten. Daraus bestimmt sich die Intensität durch Multiplikation mit dem konjugiert komplexen Wert zu

$$\begin{aligned} r = \mathfrak{a}\mathfrak{a}^* = {} & y_0^2 + y_1^2 + y_1^1 + y_2^2 + \cdots\cdots \\ & + 2(y_0 y_1 + y_1 y_2 + y_2 y_3 + \ldots)\cos\Delta_1 \\ & + 2(y_0 y_2 + y_1 y_3 + y_2 y_4 + \ldots)\cos\Delta_2 \\ & + 2(y_0 y_3 + y_1 y_4 + y_2 y_0 + \ldots)\cos\Delta_3 \\ & + \cdots\cdots\cdots \end{aligned} \qquad 5]$$

Die Gesamtreflexion ist dann

$$\begin{aligned} R = \frac{1}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A\, d\lambda} \Big\{ & (y_0^2 + y_1^2 + y_2^2 + \cdots\cdots) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A\, d\lambda \\ & + 2(y_0 y_1 + y_1 y_2 + y_2 y_3 + \ldots) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A \cos\Delta_1 d\lambda \\ & + 2(y_0 y_2 + y_1 y_3 + y_2 y_4 + \ldots) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A \cos\Delta_2 d\lambda \\ & + 2(y_0 y_3 + y_1 y_4 + y_2 y_5 + \ldots) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A \cos\Delta_3 d\lambda \\ & + \cdots\cdots\cdots\cdots \Big\}. \end{aligned} \qquad 6]$$

Zur numerischen Berechnung der in 6] stehenden Integrale $J_k = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A \cos\Delta_k\, d\lambda$ ist folgendes zu bemerken. Ihr Absolutwert ist stark von A, also von der spektralen Energieverteilung der Lichtquelle und der spektralen Augenempfindlichkeit, abhängig. Es könnte zunächst als unsinnig erscheinen, die J_k einzeln genauer zu berechnen, als der durch die Unsicherheit von A bedingten Genauigkeit entspricht. Jedoch sagt das Vorhandensein einer Abhängigkeit der J_k von A nur wenig über die Abhängigkeit des R von A aus. Der Einfluß von A auf R erweist sich unter gewissen Umständen (s. Abschnitt 3) als sehr klein. Darum hat es Sinn, die Integrale J_k mit größerer relativer als absoluter Genauigkeit zu berechnen. Aus dem gleichen Grunde wird man die numerische Berechnung der J_k nicht nach einer der gewöhnlichen numerischen Methoden vornehmen, sondern man wird es vorziehen, A durch eine solche analytische Funktion mäßig genau zu ersetzen, die eine geschlossene Auswertung der Integrale mit großer relativer Genauigkeit bequem ermöglicht. Man formt zunächst um:

[3]) H. Schröder a. a. O. und Thiele a. a. O., besonders der erstere, haben bereits 1941 bei homogenen Zweifachschichten Untersuchungen unter Zugrundelegung ausgedehnter Spektralbereiche durchgeführt jedoch ohne Berücksichtigung der Augenempfindlichkeitskurve.

[4]) H. Schröder, Ann. Phys. (V) **39**, 55 (1941).

$$J_k = \int_{\lambda_2}^{\lambda_1} A(\lambda) \cos\left(c_k \pi \frac{\lambda_0}{\lambda}\right) d\lambda$$
$$= -\int_{\lambda=\lambda_2}^{\lambda=\lambda_1} \frac{A(\lambda)}{\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2} \cos\left(c_k \pi \frac{\lambda_0}{\lambda}\right) d\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right) \quad 7]$$
$$= -\lambda_0 \int_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_1} B\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right) \cos\left(c_k \pi \frac{\lambda_0}{\lambda}\right) d\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right).$$

Die glockenartige Gestalt der Augenempfindlichkeitskurve, welche die Kurve für B maßgeblich formt, legt es nahe, B durch eine Funktion der Form

$$B = \gamma_0 e^{-g_0 (x-f_0)^2} + \gamma_1 e^{-g_1 (x-f_1)^2} + \gamma_2 e^{-g_2 (x-f_2)^2} + \cdots \quad 8]$$

zu ersetzen. Setzt man das in 7] ein, so zerfällt J_k in eine Summe von Integralen, deren jedes bei Übergang zu den Integrationsvariablen ξ (vermöge der Beziehungen $\frac{\lambda_0}{\lambda} = 1 - \frac{x}{\pi}$ und $x = \xi + f_l$, also $\frac{\lambda_0}{\lambda} = 1 - \frac{\xi + f_l}{\pi}$ und $d\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right) = -\frac{d\xi}{\pi}$) wiederum in je eine Summe von Integralen der Form

$$\text{const} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} e^{-g_l \xi^2} \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} (c_k \xi)\, d\xi$$

zerfällt. Man kann ohne ins Gewicht fallenden Fehler von $-\infty$ bis $+\infty$ statt von λ_1 bis λ_2 integrieren. Dann ist aber

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-g_l \xi^2} \cos(c_k \xi)\, d\xi = \sqrt{\frac{\pi}{g_l}}\, e^{-\frac{c_k^2}{4 g_l}} \quad [5])$$

und aus Symmetriegründen

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-g_l \xi^2} \sin(c_k \xi)\, d\xi = 0.$$

Die Rechnung ergibt

$$J_k = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{\gamma_0}{\sqrt{g_0}} \cos c_k (\pi + f_0)\, e^{-\frac{c_k^2}{4 g_0}} + \frac{\gamma^1}{\sqrt{g_1}} \cos c_k (\pi + f_1)\, e^{-\frac{c_{k_2}}{4 g_1}} + \cdots \right\}$$

beziehungsweise

$$\frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A \cos \Delta_k\, d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A\, d\lambda} = \frac{J_k}{J_0} = \frac{\frac{\gamma_0}{\sqrt{g_0}} \cos c_k (\pi + f_0)\, e^{-\frac{c_k^2}{4 g_0}} + \frac{\gamma_1}{\sqrt{g_1}} \cos c_k (\pi + f_1)\, e^{-\frac{c_k^2}{4 g_1}} + \cdots}{\frac{\gamma_0}{\sqrt{g_0}} + \frac{\gamma_1}{\sqrt{g_1}} + \cdots} \quad 9]$$

[5]) Siehe z. B. A. Duschek, Handbuch der Phys., S. 47 (Berlin 1928).

Nimmt man an, daß die optische Dicke $n_k d_k$ aller Schichten gleich $\frac{\lambda_0}{4}$, also wegen 4] $c_k = k$; $k = 0, 1, 2, 3, \ldots$, ist, so vereinfacht sich 9] zu

$$\frac{J_k}{J_0} \equiv h_k = \frac{\frac{\gamma_0}{\sqrt{g_0}} \cos k f_0\, e^{-\frac{k^2}{4 g_0}} + \frac{\gamma_1}{\sqrt{g_1}} \cos k f_1\, e^{-\frac{k^2}{4 g_1}} + \cdots}{\frac{\gamma_0}{\sqrt{g_0}} + \frac{\gamma^1}{\sqrt{g_1}} + \cdots} \quad 9a]$$

$$(-1)^k$$

Denkt man sich 9] oder 9a] in 6] eingesetzt, so hat man die gesuchte Beziehung für R.

Für eine Lichtquelle, deren spektrale Energieverteilung der eines schwarzen Körpers von

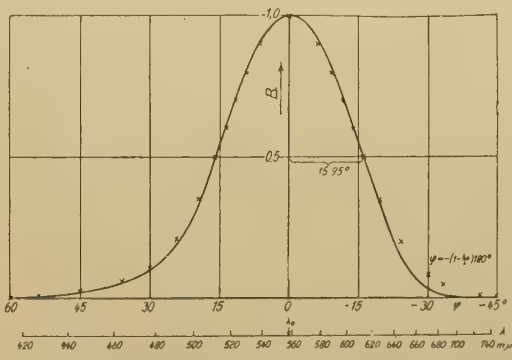


Abb. 1. Spektrale Energieverteilung. Ausgezogene Kurve: die Funktion B = const. $e a/\lambda^2$, wobei e die spektrale Energieverteilung des schwarzen Körpers von 6000° K und a die spektrale Empfindlichkeit des helladaptierten Auges ist. Die eingezeichneten × wurden aus 8] mit den im Text angegebenen Zahlwerten berechnet.

6000° K proportional ist, und bei Zugrundelegung der internationalen Augenempfindlichkeitskurve[6]) ergibt sich die in Abb. 1 gezeichnete Kurve B. Zweckmäßig zählt man x von der Abszisse $\lambda_0 = 558{,}1$ mμ des Hauptmaximums aus, setzt also $f_0 = 0$ und $x = \pi\left(1 - \frac{\lambda_0}{\lambda}\right)$. Im Hinblick auf die Anwendung in Abschnitt 3 erhält man ausreichende Näherung (× in Abb. 1)[7]) durch Wahl folgender Zahlwerte in 8]: $\gamma_0 = 1$; $\gamma_1 = 0{,}03$; $\gamma_2 = \gamma_3 = \cdots = 0$; ferner $f_0 = 0$;

[6]) Zitiert nach J. D'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 1161 (Berlin 1943).

[7]) Die Abweichung beider Kurven im Gebiet langer Wellen ist durch Hinzunahme weiterer Glieder der Reihenentwicklung (8) zu beseitigen. Im Hinblick auf die in Abschnitt 3 gegebene Anwendung besteht jedoch dafür kaum Veranlassung, wie eine genaue Untersuchung des dadurch bedingten Fehlers von R beweist. Hingegen ist ein Verzicht auf das Glied mit dem Index 1 ($\gamma_1 = 0{,}03$ usw.), welches die Ersatzkurve im Bereich kurzer Wellen hebt, von größerem Einfluß. Der Grund dafür ist physikalisch, daß im ersten Falle eine vorhandene Reflexverminderung nicht ausgenutzt wird, im zweiten Falle jedoch Strahlung in einem Spektralbereich vorhanden wäre, wo infolge Verschwindens der Ersatzkurve keine Reflexverminderung da ist.

$f_1 = \frac{38^0}{180^0}\,\pi$; $f_2 = f_3 = \cdots = 0$; ferner $g_0 = 8{,}94432$; $g_1 = 15{,}802$; $g_3 = g_4 = \cdots = 0$. Die Berechnung der h_k nach 9a] ergibt dann für $k = 1 \cdots 4$ folgende Werte:

10]

k	0	1	2	3	4
h_k	1,000000	0,968093	0,879495	0,752640	0,610165

und so weiter.

In entsprechender Weise ist es nur durch Wahl anderer Zahlwerte ohne große Rechenarbeit möglich, die h_k für beliebige spektrale Energie-Empfindlichkeits-Verteilungen A bzw. B zu bestimmen.

Hat man nur Substanzen nicht zu hohen Brechwertes, so kann man 2], 5] und 6] usw. noch dadurch weiter vereinfachen, daß man nur die in a_k linearen Glieder berücksichtigt. Man

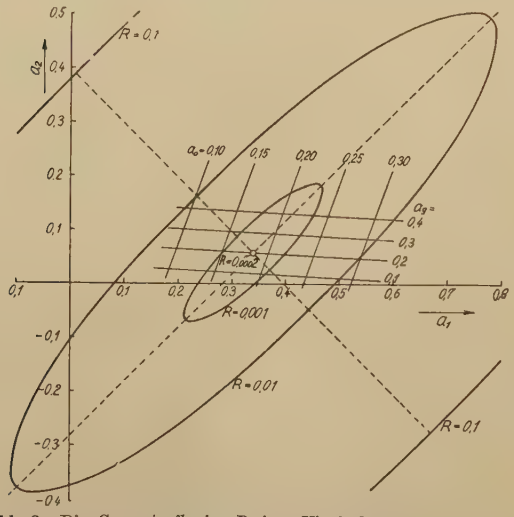


Abb. 2. Die Gesamtreflexion R einer Vierfachschicht auf Glas in der a_1—a_2-Ebene. Im schiefwinkligen Netz läßt sich der Ort des kleinsten R für bestimmte Brechwerte des Glases und und der Außenschicht aufsuchen. Die Ellipsen sind Kurven gleichen R für ein Wertepaar a_0, a_g entsprechend einer SiO_2-Außenschicht ($n_1 = 1{,}45$) und einer Glasunterlage ($n = 1{,}5$).

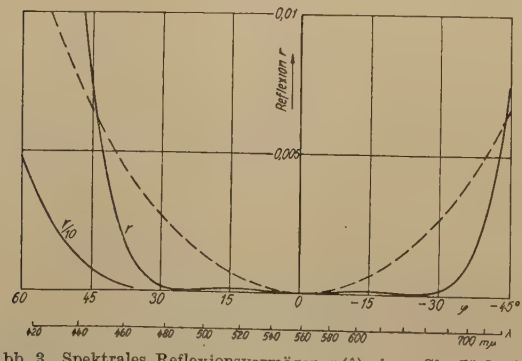


Abb. 3. Spektrales Reflexionsvermögen $r(\lambda)$ einer Glasfläche ($n_g = 1{,}5$), die mit $m = 4\,\frac{\lambda_0}{4}$-Schichten bedeckt ist. Deckschicht: SiO_2 ($n_1 = 1{,}45$). Zum Vergleich gestrichelt: ideale Einfachschicht ($n = \sqrt{1{,}5}$).

erhält dann für $\frac{\lambda_0}{4}$-Schichten folgende sehr einfache Beziehung zwischen der Gesamtreflexion R und den an den Schichtgrenzen reflektierten Amplituden a_k

$$\begin{aligned} R = {} & (a_0^2 + a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + \cdots) \\ & + 2\,h_1\,(a_0 a_1 + a_1 a_2 + a_2 a_3 + \cdots) \\ & + 2\,h_2\,(a_0 a_2 + a_1 a_3 + \cdots) \\ & + 2\,h_3\,(a_0 a_3 + \cdots) \\ & + \cdots \end{aligned} \qquad 11]$$

3. Optimale Reflexverminderung mit homogenen Mehrfachschichten.

Die Gleichung 11] erlaubt zunächst, sich rasch über die zu erwartende Gesamtreflexion R vorgegebener Schichtanordnungen zu orientieren, ohne erst die Spektralkurve r punktweise zu berechnen. Ihre Nützlichkeit beweist sie jedoch dann besonders, wenn R bestimmten Bedingungen unterworfen werden soll. Zum Beispiel soll folgende Frage beantwortet werden: Gegeben sei eine Glasfläche ($n = n_g$), bedeckt mit m aufeinanderliegenden, homogenen $\frac{\lambda_0}{4}$-Schichten; welche Brechwerte n_γ müssen die Schichten haben, damit für die Wellenlänge höchster Augenempfindlichkeit Auslöschung und insgesamt größtmögliche Schwächung des reflektierten Lichtes stattfindet?

Da die Schichten homogen sein sollen, sind die reflektierten Amplituden a_γ durch das Fresnelsche Gesetz miteinander verknüpft, so daß nach 3] gilt

12]

$$n_g = n_{\gamma+1} = n_0 \frac{1+a_0}{1-a_0} \cdot \frac{1+a_1}{1-a_1} \cdot \frac{1+a_2}{1-a_2} \cdots \frac{1+a}{1-a}$$

Berechnet man die am unbeschichteten Glas reflektierte Amplitude $a_g = (n_{g+1} - n_0)/(n_{g+1} + n_0)$ unter Vernachlässigung aller Glieder von höherer als erster Ordnung in a_k, so erhält man die lineare Näherungsgleichung als Zusatzbedingung

$$a_g = a_0 + a_1 + a_2 + \cdots + a_m\ ^{8}). \qquad 12a]$$

Die Forderung völliger Auslöschung für $x = 0$ ergibt die weitere Bedingung (bei Beschränkung auf lineare Glieder in 2])

$$0 = a_0 - a_1 + a_2 - + \cdots + - a_m\,. \qquad 13]$$

Verfügt man über den Brechwert n_1 der Deckschicht, und ist der Brechwert n_0 des Außenmediums bekannt, so ist über a_0 verfügt. Von den hiernach noch verbleibenden m Variablen a_m in 11] bleiben wegen 12a] und 13] m—2, die R dann zu einem Minimum machen, wenn man sie aus den linearen Gleichungen

---

[8]) Jenaer Glaswerk Schott u. Gen., Jena, Ungar. Patentanmeldung vom 10. 7. 1941.

$$\frac{\partial R}{\partial a_1} = 0; \quad \frac{\partial R}{\partial a_2} = 0; \quad \cdots\cdots \frac{\partial R}{\partial a_{m-2}} = 0 \quad 14]$$

bestimmt, was ohne Schwierigkeit möglich ist. Mit Hilfe von 3] ergeben sich dann die Brechwerte n_γ der Schichten.

Wählt man $m = 4$, so läßt sich das Ergebnis noch gut in einer ebenen Figur darstellen. Für eine solche Vierfachschicht auf Glas in Luft ($n_0 = 1$) ergeben sich die in Abb. 2 gezeichneten Verhältnisse. Dort ist R über den beiden, bei Ansatz der Extremalbedingungen 14] als unabhängig angesehenen Variablen a_1 und a_2 aufgetragen zu denken. So läßt sich in Abb. 2 in dem schiefwinkligen Netz für beliebig zugrunde gelegte Brechwerte bzw. reflektierte Amplituden am Glas (a_g) und an der obersten Schicht (a_0) der „Ort" von R_{min}, d. h. die zugehörigen Werte von a_1 und a_2, ablesen. Für $n_g = 1{,}5$ (also $a_g = 0{,}2$) und $n_1 = 1{,}45$ (also $a_0 = 0{,}1835$)beträgt $R_{min} \approx 0{,}0002$; dazu müssen die übrigen Schichten folgende Brechwerte haben: $n_2 = 2{,}94$; $n_3 = 3{,}28$; $n_4 = 2{,}01$. Die zu anderen, technisch vielleicht besser zu erreichenden Werten von n_γ bzw. a_γ gehörigen Werte von R liegen gemäß 11] auf einem Ellipsoid, von dem der dem Minimum benachbarte Teil durch einige Schichtlinien (Ellipsen) dargestellt ist[9]).

Die spektrale Reflexion $r(\lambda)$ dieser Schichtanordnung, berechnet nach 5] unter Beschränkung auf Glieder erster Ordnung, zeigt Abb. 3. Unter anderem ist zu erkennen, daß nur innerhalb des zugrunde gelegten sichtbaren Spektralbereiches Reflexverminderung vorhanden ist, dort allerdings eine sehr weitgehende.

4. Zusammenfassung.

Die Gesamtreflexion von Licht eines ausgedehnten Spektralgebietes an Glas usw., das mit einer beliebigen Zahl nicht zu hoch brechender, nicht absorbierender, dünner Schichten bedeckt ist, wird angenähert berechnet. Für weißes Licht und das helladaptierte menschliche Auge wird die Berechnung numerisch zu Ende geführt. Das Ergebnis wird zur Berechnung minimal reflektierender Anordnungen von Mehrfachschichten auf Glas usw. benutzt.

[9]) Eine ausführliche Diskussion einer Vierschichtlösung mit nur wenig anderen Zahlwerten, wobei der Weg zu ihrer Erlangung allerdings nicht sichtbar ist, befindet sich in der erwähnten Patentanmeldung der Fa. Schott u. Gen., weshalb hier darauf verzichtet werden kann.

Aus dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens und Halske A.-G. in der früheren Reichsforschungsanstalt Insel Riems bei Greifswald

Der Einfluß der Zerschäumung von Tabakmosaik-Viruslösungen auf die Länge der Virusmoleküle [1])

Von H. Ruska (z. Zt. Leopoldshöhe/Lippe)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 10. März 1945.)

1. Beobachtungen über Aktivitätssteigerungen von Viruslösungen bei der Durchschäumung.

Bloch[2]) und Weineck[3]) haben Angaben darüber gemacht, daß es gelingt, die Aktivität einer Viruslösung durch Zerschäumen zu steigern. Die Potenzierung oder Aktivierung der Virussuspensionen, wie dieser Effekt genannt worden ist, wird auf eine Zunahme der Zahl der infizierenden Teilchen zurückgeführt, die infolge der Spreitung des Virus auf den Oberflächen der Schaumblasen eintritt. Der Aktivierungseffekt kann zwei Deutungen erfahren. Entweder trennen sich bei der Durchschäumung die einzelnen Viruspartikel, die als Elementareinheiten gelten, selbst in zahlreiche kleinere aber biologisch voll wirksame Teilstücke oder es trennen sich in der Ausgangssuspension vorliegende größere Aggregate der Elementareinheiten. Beide Deutungen sind gegeben worden. Bei dem Colilysin S wurde von Bloch eine Aktivierung um 5 Zehnerpotenzen (!) gefunden und bei der Deutung dieses Ergebnisses Zerfall der Elementareinheiten angenommen[2]). Bei Versuchen von Weineck mit Lapinevirus betrug die Aktivitätszunahme bis zu 2 Zehnerpotenzen. Weineck führte seine Beobachtung auf Zerfall von Virusaggregaten zurück[3]).

[1]) Bemerkung vor der Drucklegung: Von E. Pfankuch, früher Biologische Reichsanstalt, Außenstelle Guhrau, war gemeinsam mit dem Verfasser eine Reihe von Untersuchungen „Über die Länge des Tabakmosaik-Virusmoleküls und ihre Variabilität" geplant. Zunächst ist der Zusammenhang zwischen der Sedimentationskonstanten und der elektronenmikroskopischen Längenstatistik an normalen und beschallten Viruslösungen untersucht worden. Da E. Pfankuch seit der Besetzung Schlesiens verschollen ist und große Teile der Untersuchungsergebnisse verloren gingen, konnten nur einige erhalten gebliebene Daten veröffentlicht werden. (Siehe E. Pfankuch und H. Ruska, Z. f. Naturforsch. **2b**, 358 (1947).

[2]) H. Bloch, „Über einen Potenzierungseffekt bei Bakteriophagen", Arch. f. d. ges. Virusforsch. **1**, 560 (1940).

[3]) E. Weineck, „Anreicherung des Lapine-Virus durch Zerschäumen", Kolloid-Z. **100**, 403 (1942.)

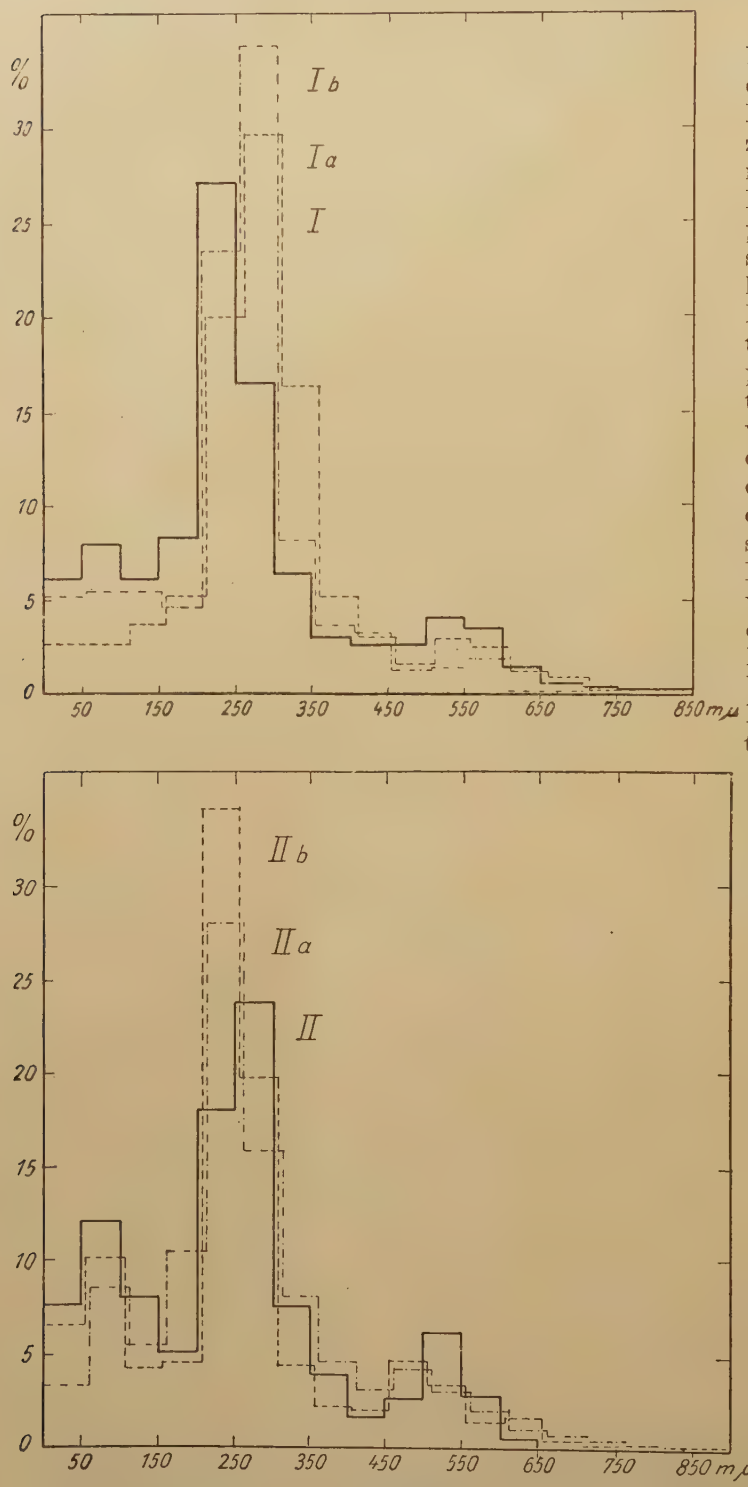


Abb. 1 und 2. Treppenpolygone für die Molekülläugen aus normalen (I und II) und durchschäumten (Ia, b und IIa, b) Tabakmosaik-Viruslösungen. Abszisse: Molekülläugen in mμ. Ordinate: Klassenhäufigkeit in %.

I Normalverteilung der Stammlösung I, der Zahl der Elemente = 1070; Ia dieselbe, 60 Min. in Apparatur nach Bloch durchschäumt, Zahl der Elemente = 1305; Ib dieselbe, 20 Min. im Kreislaufzerschäumer durchschäumt, Zahl der Elemente = 454; II Normalverteilung der Stammlösung II, Zahl der Elemente = 549; IIa dieselbe, 10 Min. in Apparatur nach Bloch durchschäumt, Zahl der Elemente = 1821; IIb dieselbe, 30 Min. in Apparatur nach Bloch durchschäumt, Zahl der Elemente = 555.

Der Potenzierungseffekt kann nicht bei allen Virusarten beobachtet werden. Hühnerpestvirus zeigte bei der Durchschäumung keine Aktivitätszunahme[2]). Weineck konnte nach mündlicher Mitteilung das negative Ergebnis von Bloch bei Hühnerpestvirus bestätigen. Ruska[4]), Kausche[5]), Weineck[5]) und Knöll[5]) gelang es dagegen nicht, den von Bloch beschriebenen extremen Potenzierungseffekt von 4 bis 5 Zehnerpotenzen bei den von ihnen untersuchten Bakteriophagenstämmen nachzuweisen. An anderer Stelle[4]) wird darüber ausführlicher berichtet und durch Ultrafiltrationsversuche gezeigt, daß die Phagenpartikel bei der Durchschäumung nicht kleiner werden. Immerhin scheint ein Molekülzerfall, wie ihn Bloch diskutiert hat, bei den einfacher als Bakteriophagen gebauten Elementarteilchen hochmolekularer Virusproteine nicht ausgeschlossen. Bergold und Brill[6]) konnten Spreitungseffekte bei Insektenviren beobachten, die sie auf eine erhebliche Veränderung im konfigurativen Aufbau der Virusmoleküle zurückführten, die aber auch durch den Zerfall der Virusmoleküle in kleinere Einheiten gedeutet werden könnten. Sie stellten fest, daß im Spreitungsversuch die vom Virus eingenommene Fläche vom p_H der Wasserunterlage abhängig ist und in der Nähe des isoelektrischen Punktes ein Maximum aufweist. Ob nach der Spreitung die Virusaktivität zugenommen hat, wurde nicht geprüft.

2. Untersuchungen am Tabakmosaik-Virus.

Um die Frage nach dem Zerfall von Virusmolekülen unter dem Einfluß von Oberflächenkräften zu prüfen, wurde im Folgenden versucht, einen Zerfall von Tabakmosaik-Virusmolekülen nach der Spreitung durch Zerschäumen der Lösung statistisch-morphologisch nachzuweisen.

[4]) „Zur Frage der Potenzierung von Bakteriophagenlösungen durch Zerschäumen". Kolloid-Z. folgende Mitteilung.

[5]) Nach persönlichen Mitteilungen.

[6]) G. Bergold und R. Brill, Spreitungsversuche mit Insektenvieren", Kolloid-Z. **99**, 1 (1942).

Als Ausgangsmaterial dienten 2 in verschiedenen Arbeitsgängen hergestellte etwa 0,5proz. Stammlösungen I und II von Tabakmosaik-Virus in $m/_{10}$ Phosphatpuffer (p_H 7). Die Lösungen wurden in dieser Konzentration in der bei Bloch[2]) angegebenen Anordnung oder in der Verdünnung 1:1 im Kreislaufzerschäumer von Ostwald und Siehr[8]) zerschäumt[9]). Die Oberflächenspannung der Viruslösung ist so wenig herabgesetzt, daß weder Schaum übertritt noch zirkuliert. Trotzdem war die Wirkung der Durchblasung von Luft eindeutig. Nach dem 10, 20, 30 und 60 Minuten dauernden Zerschäumen wurden die Lösungen auf einen Virusgehalt von 5 γ/ccm verdünnt und möglichst sofort auf den Trägerfilm zur elektronenmikroskopischen Untersuchung aufgetrocknet. Die Vergrößerung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen betrug mit einer Genauigkeit von $\pm$ 7 Proz. meist 12 bis 15000. Die Vermessung der Moleküllängen erfolgte mit Hilfe von 20000fachen Nachvergrößerungen auf 0,2 mm (10 mμ). Die so erhaltenen Werte wurden in Gruppen zusammengezogen, die jeweils 50 mμ umfassen.

Die Treppenpolygone I und II der Abb. 1 und 2 zeigen die normale Längenverteilung der Tabakmosaik-Virusmoleküle der Stammlösungen I und II. Das zweite Maximum (Hauptmaximum) stellt die stabilste Moleküllänge dar. Wir bezeichnen sie mit n (normal), das dritte Maximum liegt bei dem doppelten Längenwert von etwa 2n. Elemente der Größenklassen aller Maxima sind auf Abb. 3 leicht zu erkennen. Das Hauptmaximum befindet sich in einem Falle (I) bei einer Stäbchenlänge von 200 bis 250 mμ, im anderen (II) bei 250 bis 300 mμ. Der Unterschied ist nicht zu deuten. Wichtig erscheint, daß in beiden Fällen beide Größenklassen die höchste Zahl der Varianten aufweisen. Die verglichenen Normalkollektive haben, ebenso wie die Kollektive aus den durchschäumten Lösungen, ungleichen Umfang. Sie sind alle auf 100 reduziert. Ein drittes Treppenpolygon einer normalen Stammlösung von insgesamt 790 vermessenen Elementen hatte ebenso wie II das Hauptmaximum bei n = 250 bis 300 mμ Stäbchenlänge, ein weiteres Maximum bei 500 bis 550 mμ (2n) und ein letztes sehr flaches bei 800 bis 900 mμ (3n). Die Untersuchung einer normalen von G. Schramm stammenden Tabakmosaik-Viruslösung, die über ein Jahr im Eisschrank gestanden hatte, zeigte bei der Vermessung von 755 Stäbchen das Hauptmaximum wiederum bei 200 bis 250 mμ[10]). Der Aufbau des Häufigkeitspolygons der Moleküllängen aus normalen TM-Viruslösungen ist jedenfalls immer so, daß der größte Prozentsatz der Stäbchenlängen zwischen 200 und 300 mμ liegt.

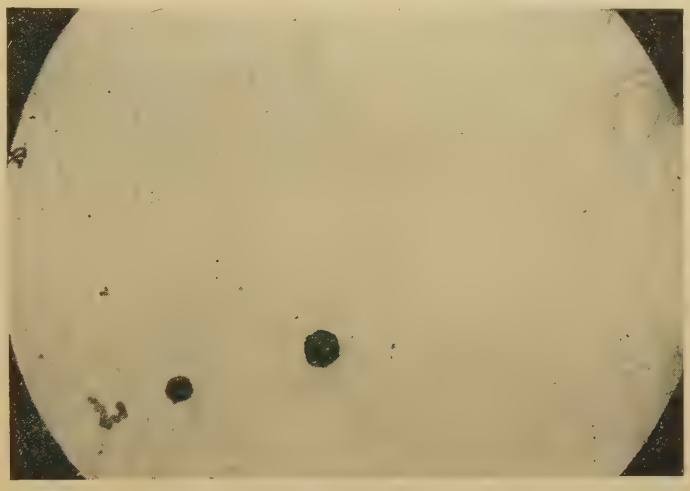


Abb. 3 R 743/44. Moleküle des Tabakmosaik-Virusproteins mit den charakteristischen Längen von n/2, n und 2n. el. opt.: 18300:1. Abbildung 20000:1.

Vergleichen wir mit der Normalverteilung die Ergebnisse mit zerschäumten Viruslösungen (Abb. 1 Treppenpolygon Ia, b und Abb. 2, IIa, b), so fallen zwei Veränderungen auf. Erstens die Erhöhung des Hauptmaximums und zweitens das Absinken des dritten Maximums. Man erhält daraus den Eindruck, daß durch die Zerschäumung die Stäbchen von der Länge 2n zum Teil in Stäbchen von der Länge n zerfallen, was zur Folge haben muß, daß die Zahl der infektiösen Elemente zunimmt. Nur beim Treppenpolygon des Zerschäumungsversuchs IIa ist die Summe der beiden Hauptklassen (Länge 200 bis 300 mμ) nicht merklich größer als bei der dazugehörigen Normalverteilung II.

Auffallend ist, daß die Größe des Hauptmaximums (zweites Maximum) stärker ansteigt als aus dem Zerfall der Längen des dritten Maximums zu erwarten ist. Dieser Umstand erklärt sich aus dem gleichzeitigen Absinken der Varianten in den vor dem Hauptmaximum liegenden Größenklassen. Vielleicht verschwinden

[7]) Herrn Dr. E. Pfankuch bin ich für die Überlassung der Präparate sehr zu Dank verpflichtet.

[8]) Wo. Ostwald und A. Siehr, Chemiker Ztg. **61**, 649 (1937).

[9]) Für die Überlassung eines Kreislaufzerschäumers danke ich Herrn Dr. E. Weineck.

[10]) Herrn Prof. G. Pyl, in dessen Besitz sich das Präparat befand, danke ich ebenso wie Herrn Dr. G. Schramm für die Überlassung.

Tabelle 1.
(Erklärung im Text und unter Abb. 1 und 2.)

Klassenmitten in mμ	Tabakmosaik-Virus (I) normal		(Ia) 60′ durchschäumt		(Ib) 20′ im Kreislaufzerschäumer	
	Häufigkeit p in Proz.	Längen in mμ	Häufigkeit p in Proz.	Längen in mμ	Häufigkeit p in Proz.	Längen in mμ
225	27,1	6097	20,0	4500	23,5	5288
275	16,6	4560	29,6	8140	34,3	9432
325	6,5	2120	16,3	5297	8,3	2597
375	3,2	1200	5,2	1950	3,9	1463
425	2,8	1190	3,2	1360	3,3	1402
475	2,8	1330	1,6	760	1,3	618
525	4,2	2205	3,1	1638	1,5	787
575	3,5	2012	2,5	1437	1,9	1098
625	1,4	875	1,3	813	0,2	125
675	0,6	405	0,8	607	0,2	135
$\sum_{672}^{225}$ Summen =	68,7	21994	83,7	26502	78,4	22940
Mittelwerte der Längen M =		321,6		316,6		292,6
Zahl der Moleküle über 200 mμ pro μ	3,11		3,16		3,42	
Proz. infektiöse Einheiten der Stäbchen über 200 mμ	100		101,6		110,0	
Proz. infektiöse Einheiten aller vermessenen Stäbchenlängen	100		108		114	

die kürzesten Stäbchen zum Teil dadurch, daß sie beim Zerschäumen infolge ihrer relativ größeren Oberfläche an Teilen der Zerschäumungsapparaturen leichter haften bleiben als die längeren Stäbchen. Das Hauptmaximum steigt dann außer durch Zerfall längerer Stäbchen durch eine relative Verschiebung der Prozentwerte an. Diese Verschiebung läßt die Differenzen zwischen der Höhe des normalen zweiten Maximums und denjenigen aus den zerschäumten Lösungen größer erscheinen als sie tatsächlich sind, die zwischen den dritten Maximalwerten dagegen kleiner.

Zeitdauer und Technik der Zerschäumung scheint insofern von Einfluß zu sein, als das Ergebnis mit 20 Minuten Durchlüftung im Kreislaufzerschäumer (Ib) besser ist als mit 60 Minuten Zerschäumung in der Apparatur nach Bloch (Ia). Außerdem sind in der zuletzt genannten Vorrichtung die Ergebnisse deutlicher nach 30 Minuten (IIb) als nach 10 Minuten (IIa). Dieser aus dem Verlauf der Polygone entnommene Eindruck wird auch durch die später folgende genaue Auswertung bestätigt.

Zur Beurteilung der Frage, ob die Zahl der infektiösen Elemente in der Lösung zugenommen hat, müssen wir erwägen, von welcher Länge ab ein Tabakmosaik-Virusstäbchen als infektiös gelten kann und nur diese Längen berücksichtigen. Zu beachten ist bei der Berechnung, daß die Treppenpolygone die Größenverteilung von jeweils 100 Stäbchen darstellen, daß aber bei der Betrachtung der Infektiosität einer Lösung nicht gleiche Stäbchenzahlen, sondern der gesamte Eiweißgehalt, d. h. gleiche Stäbchengewichte bzw. Volumina zugrunde gelegt werden müssen. Da die Stäbchen gleiche Querschnitte besitzen, kann man einfach auf gleiche Stäbchenlängen beziehen. Es sind also Lösungen gleicher Gesamtlängen der Stäbchen zu vergleichen. Ein Fehler kann bei dieser Betrachtung allerdings dann eingehen, wenn ein wesent-

Tabelle 2.
(Erklärung im Text und unter Abb. 1 und 2.)

Klassenmitten in mμ	Tabakmosaik-Virus (II) normal		(IIa) 10′ durchschäumt		(IIb) 30′ im Kreislaufzerschäumer	
	Häufigkeit p in Proz.	Längen in mμ	Häufigkeit p in Proz.	Längen in mμ	Häufigkeit p in Proz.	Längen in mμ
225	18,0	4050	27,4	6165	34,0	7650
275	23,7	6517	16,0	4400	19,8	5445
325	7,5	2438	8,1	2633	4,5	1462
375	4,0	1500	4,6	1725	2,3	863
425	1,7	722	3,2	1360	2,1	892
475	2,7	1283	4,3	2042	4,7	2233
525	6,2	3255	3,1	1628	3,4	1785
575	2,9	1667	1,9	1092	1,4	805
625	0,6	375	1,1	688	1,6	1000
675	0,0	—	0,7	472	0,4	270
$\sum_{675}^{225}$ Summen =	67,3	21807	70,4	22205	74,2	22405
Mittelwerte der Längen M =		324,0		315,4		302,0
Zahl der Moleküle über 200 mμ pro μ	3,09		3,17		3,31	
Proz. infektiöse Einheiten der Stäbchen über über 200 mμ	100		102,6		107,1	
Proz. infektiöse Einheiten aller vermessenen Stäbchenlängen	100		103		112	

licher Prozentsatz der Stäbchen in so kleine Teile zerfällt, daß sie auf dem elektronenmikroskopischen Bild nicht mehr als Stäbchen vermessen werden. Bei der Geringfügigkeit der Durchschäumungseffekte ist jedoch nicht anzunehmen, daß ein solcher Zerfall einen wesentlichen Prozentsatz betrifft.

Da durch Ultraschall zerschlagene Moleküle ihre Aktivität verloren haben, kann man annehmen, daß nur die Stäbchen oberhalb einer Länge von etwa 200 mμ aktiv sind[11]). Für unsere Berechnung sind daher nur über 200 mμ liegende Längen berücksichtigt. Die kürzeren, bei der Durchschäumung z. T. verloren gegangenen Stäbchen sind weggelassen. Sie fallen beim Vergleich von verschieden behandelten Lösungen gleicher Konzentration ohnehin weniger ins Gewicht als die längeren Stäbchen.

[11]) Anmerkung bei der Korr.: Dies ist neuerdings durch Versuche von Stanley sichergestellt.

Zur Durchführung der Berechnung des Anstiegs der Teilchenzahlen über 200 mμ bei gleichbleibender gewichtsmäßiger Konzentration der Lösung an infektiösem Eiweiß (gleicher Gesamtlänge der Teilchen), entnehmen wir aus den Treppenpolygonen die Prozentwerte p der Größenklassen (Varianten) V mit den Klassenmitten 225 bis 675 mμ und bilden von beiden das Produkt $(p \cdot V)$, um die Gesamtlänge der Stäbchen jeder Größenklasse zu erhalten (Tab. 1 und 2). Aus der Summe der Gesamtlängen der verschiedenen Größenklassen $\left(\sum_{675}^{225} pV\right)$ in mμ dividiert durch die Summe der Prozentzahlen $\left(\sum_{675}^{225} p\right)$ ergibt sich das arithmetische Mittel M für die Länge der Tabakmosaik-Virusstäbchen der unbehandelten (Tab. 1 I und 2 II) und der 10 und 30 (Tab. 2 IIa und b) bzw. 60 und 20 Minuten (Tab. 1 Ia und Ib) durchschäumten

Lösungen in mμ. Der reziproke Wert $\frac{1}{M}$ mal 1000 ergibt die mittlere Zahl der infektiösen Einheiten (Virusmoleküle) in einem 1 μ langen Virusfaden. Als Normalwerte finden sich 3,11 und 3,09 Moleküle auf 1 μ, nach der Durchschäumung 3,16 und 3,42 bzw. 3,17 und 3,31. Beziehen wir diese letzten Zahlen auf den Wert 100 für die unbehandelten normalen Lösungen I und II, so kommen die Werte der durchschäumten Lösungen auf 101,6 bis 110. Bezieht man nicht auf die gleiche Masse der infektiösen, über 200 mμ langen Stäbchen, sondern unter Berücksichtigung der kürzeren Stäbchen auf die Gesamtmasse des Virus, so kommen auf 100 Stäbchen der unbehandelten Lösung 103 bis 114 der durchschäumten (Tabelle 1 und 2 unterste Zeile). Es findet sich also infolge des Zerfalls längerer Stäbchen ein geringes Anwachsen der Zahl der infektiösen Einheiten.

3. Besprechung der Ergebnisse.

Im Testversuch dürften Anstiege der infektiösen Einheiten von 10 Proz. kaum erfaßbar sein. Statistisch scheinen die Ergebnisse durch Vermessung und Auswertung von 5754 Stäbchen genügend gesichert. Der sehr geringe Zuwachs an infektiösen Einheiten von nur 1,6 Proz. bei Versuch Ia wird durch den relativ hohen Wert der Größenklassen 300 bis 350 mμ bedingt (Abb. 1). Die gefundenen Prozentzahlen sind nicht vernachlässigbar klein, wenn man sie sich bei der Darstellung der Treppenpolygone aufgetragen denkt, sie verschwinden aber völlig gegenüber den mitgeteilten Potenzierungseffekten beim Zerschäumen anderer Virussuspensionen wie Bakteriephagen (Bloch) und Vaccine (Lapine-Virus, Weineck). Die Versuche, die an einem durch seinen regelmäßigen molekularen Feinbau und seine Fadenform für den Zerfall in gleiche Teilmoleküle gewissermaßen gut disponierten Virusmolekül durchgeführt worden sind, zeigen, daß man mit der Annahme eines Molekülzerfalls bei Potenzierungseffekten sehr zurückhaltend sein muß. Er war in unserem Beispiel nur in sehr geringem Umfang feststellbar, wenn man nicht überhaupt die Auffassung vertritt, daß nicht längere Moleküle, sondern Längsaggregate von 2 bis 3 Molekülen zerfallen sind. Wird ein Zerfall mit robusteren Eingriffen wie z. B. Ultraschall erzwungen, so kommt es anstatt zur Viruspotenzierung zur Inaktivierung. Weineck hat daher mit Recht die Deutung vorgezogen, daß bei der Aktivierung von Vaccine durch Zerschäumen kein Zerfall der Elementarteilchen, sondern eine Desaggregation von größeren Verbänden vorliegt. Für Bakteriophagen haben wir entgegen der von Bloch gegebenen Deutung den gleichen Vorgang nachgewiesen[4]). Wo Durchschäumungseffekte fehlen (Hühnerpest), darf man annehmen, daß keine größeren Virusaggregate vorliegen.

4. Zusammenfassung.

Es wird der Mechanismus der Potenzierung von Viruslösungen durch Zerschäumen besprochen und am Beispiel des Tabakmosaik-Virus die Wirkung auf die Stäbchenlänge statistisch-morphologisch untersucht.

Es zeigt sich, daß nach dem Zerschäumen das zweite Längenmaximum (Hauptmaximum) auf Kosten des dritten Maximums anwächst. Danach zerreißen bei der Spreitung die längeren (doppelten) Virusmoleküle z. T. in die „Normallänge". Ein weiterer Abbau der Normallängen, wie er bei der Einwirkung von hochfrequentem Schall zu beobachten ist, tritt jedoch nicht ein. Ein sehr begrenzter Zerfall der Virusmoleküle wird statistisch nachgewiesen. Er kann in unserem Beispiel theoretisch die Virusaktivität um etwa 10 Proz. steigern, nicht aber um mehrere Potenzen.

Stärkere Potenzierungseffekte durch Zerschäumen der Suspensionen von Viruspartikeln, insbesondere an solchen, die komplizierter gebaut oder wesentlich größer sind als die Nukleoproteinmoleküle des Tabakmosaik-Virus, kommen durch die Trennung größerer Virusaggregate und nicht durch eine Aufteilung der Elementarpartikel zustande.

Frl. E. Fehlhaber und Frl. E. Hirschfeld dankt der Verfasser für ihre experimentelle Hilfe. Dem Präsidenten der Forschungsanstalt Insel Riems, Herrn Prof. Dr. Dr. O. Waldmann, sind wir für die gastliche Aufnahme, die das Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske AG. in der Forschungsanstalt gefunden hatte, sehr zu Dank verpflichtet.

Aus dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A. G. in der Chemischen Abteilung der früheren Reichsforschungsanstalt Insel Riems

Die Größe von Typhusbakteriophagen nach der Filtrationsendpunktbestimmung und dem elektronenmikroskopischen Bild [1]

Von H. Ruska und C. Menze (z. Zt. Leopoldshöhe/Lippe)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 10. April 1945.)

Der elektronenmikroskopische Phagennachweis wird trotz der übereinstimmenden Befunde in deutschen und amerikanischen Arbeiten (l. c. in 2) noch nicht von allen Forschungsstellen als völlig gesichert betrachtet. Wenn wir davon absehen, daß vereinzelte Autoren Phagengrößen angeben, die weit unter jener der elektronenmikroskopisch sichtbaren Elemente liegen (siehe vorstehende Mitteilung), so dürfte ein wesentlicher Grund der uneinheitlichen Beurteilung darin liegen, daß das elektronenmikroskopische Bild statt runder oder stäbchenförmiger Makromoleküle Gebilde von auffallender morphologischer Differenzierung zeigt. Dieser Befund war für die Virusforschung ebenso überraschend wie seinerzeit der Nachweis der Molekülnatur der Pflanzenviren, demzufolge die Phagen in zunehmendem Maße als Proteine und nicht mehr als Organismen (d'Herelle) angesehen wurden.

Zur Identifizierung der elektronenmikroskopisch sichtbaren Phagen (d'Herellen) mit dem wirksamen Agens der Bakteriophagie schien es deshalb wichtig, die Größe der d'Herellen im elektronenmikroskopischen Bild mit der durch Ultrafiltration bestimmten Größe der Teilchen des lytischen Agens zu vergleichen.

Als Phagenstämme dienten die in der vorstehenden Arbeit verwendeten Typhusphagen 117, 128 und 174 von Sertic und Boulgakov, deren Größe uns nach Ultrafiltrationsversuchen mit 70—110, 20—30 und 8—12 mμ angegeben wurde. Die eigenen Ultrafiltrationsgrößenbestimmungen wurden ebenso wie diejenigen Boulgakovs nach den Angaben von Elford[3]) mit Gradocol-Membranen durchgeführt. Die mittleren Porendurchmesser wurden nach der Wasserdurchflußmethode bestimmt. Jeweils 10 bis 15 ccm des unverdünnten Lysats haben wir durch Membranen von 3,2 cm Durchmesser bei 1,0 Atü filtriert. Die elektronenmikroskopischen Präparate wurden sowohl aus phagenhaltigen Bouillonkulturen und klaren Lysaten, als auch aus sterilen Flecken von Agarnährböden gewonnen.

Die Ergebnisse der Ultrafiltration zeigen die Filtrationsendpunktkurven der Abb. 1. Abszisse = mittlerer Porendurchmesser in mμ, Ordinate = Logarithmus der Lysineinheiten pro ccm (Bakteriophagentiter). Zur Ermittlung der

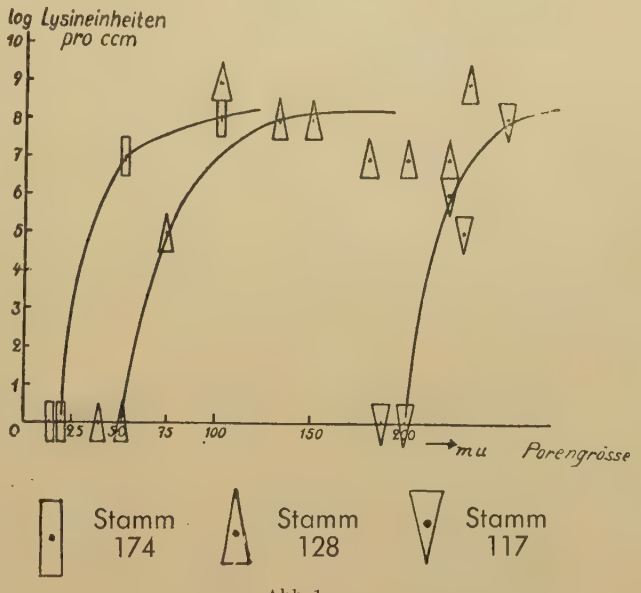


Abb. 1.

wirklichen Größe der filtrierten Teilchen sind nach Elford die Filtrationsendpunkte mit einem von der absoluten Porengröße abhängigen Faktor zu multiplizieren[3]), woraus sich für die Porengrößen von 20, 52 und 200 mμ die Größen der zurückgehaltenen Lysinteilchen in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Sertic und Boulgakov zu 8,6, 24 und 130 mμ ergeben.

Vergleichen wir hiermit die elektronenmikroskopischen Abb. 2 und 3 und vermessen die darauf sichtbaren d'Herellen, welche wir nach jahrelangen Erfahrungen mit den Phagen identifizieren, so ergibt sich für den Stamm 117 die Größe des kugel- bis diplokokkenförmigen Hauptteils zu 40×60 mμ, die des stäbchenförmigen Fortsatzes zu 60 bis 120×10 mμ. Für den Stamm 128, der eine morphologische Gliederung nicht erkennen läßt, ergeben sich Durchmesser von etwa 30—40 mμ. Beim Stamm 174 waren keine Partikel elektronenmikroskopisch zu finden, die wir mit Sicherheit als Phagen ansprechen

[1]) Zweite Mitteilung zum Nachweis der Identität zwischen elektronenmikroskopisch beobachtbaren Phagenpartikeln (d'Herellen) und lytisch wirksamem Agens.

[2]) H. Ruska, Kolloid-Z. (vorstehende Arbeit).

[3]) W. J. Elford, Handbuch der Virusforschung (Wien 1938).

konnten. Dieses negative Ergebnis ist damit zu erklären, daß die kleinsten Phagen neben den aus dem Kulturmedium und von zerfallenden Bakterien stammenden Substanzen nicht sichtbar sind. Die elektronenmikroskopischen Befunde stehen daher in befriedigender Übereinstimmung mit den Filtrationsversuchen. Die ungewöhnlich große Abmessung der Gesamtlänge der Phagen des Stammes 117 von teilweise über 200 mμ wirkt sich für die Ultrafiltration nicht begrenzend aus, da sie nur eine Dimension betrifft. Die Filtrationsversuche sind in hohem Maße beweisend für die Identität zwischen den sichtbaren Partikeln und dem wirksamen Agens der Bakteriophagie.

Abb. 2. Stamm 128 el. opt. 21000:1.

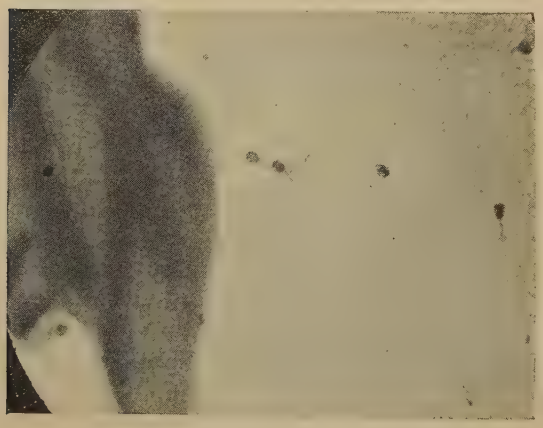


Abb. 3. Stamm 117 el. opt. 28000:1.

Die Tatsache, daß wir bei den großen Phagen (Abb. 2) Gebilde vor uns haben, die mit einem verschieden langen Fortsatz versehen sind, der bei der Einwirkung auf die Bakterienzelle als Haftstiel wirkt und daß außerdem die Hauptteile in Dichte und feinerer Form verschieden ausgebildet sind[4]), ist, wie erwähnt, schwer damit vereinbar, die Phagen als Nukleoproteinmoleküle aufzufassen. Es könnte sein, daß auch die mittleren (Abb. 3) und kleinsten, nicht abgebildeten Phagenpartikel einen solchen Fortsatz besitzen, der schon bei den mittleren Phagengrößen wegen seiner zu geringen Dicke elektronenmikroskopisch unsichtbar bleibt. Jedenfalls besteht in Anbetracht der Gleichartigkeit der Erscheinungen der Bakteriophagie bei der Einwirkung verschieden großer Phagenstämme kein Grund zu der Annahme, daß außer nach der Größe, auch dem Wesen nach verschiedene Agentien vorliegen.

Wir glauben nach dem morphologischen Befund die Struktur des Phagen nicht als molekular, sondern als organisiert ansprechen zu müssen. Allerdings gäbe es eine Möglichkeit, den Aufbau der großen Phagen als Molekülaufbau zu deuten. Wir müßten dazu die Vorstellung verlassen, daß alle Makromoleküle — wie Virusmoleküle, andere hochmolekulare Proteine, Zellulose, Glykogen usw. — aus lauter gleichen, kleineren, sich regelmäßig wiederholenden Grundmolekülen bestehen und annehmen, daß durch die Weiterentwicklung der einfachen funktionellen Gruppen organischer Moleküle, über die prosthetischen Gruppen von Farbstoff- und Fermentmolekülen im Virusmolekül schließlich prosthetische Gruppen entwickelt sind, die selbst schon die Ausdehnung eines Makromoleküls besitzen. Speziell beim Phagen würde die prosthetische Makrogruppe als Fortsatz einem noch größeren Trägermolekül ansitzen und die Verbindung mit der lysosensiblen Bakterienzelle aufnehmen. Damit würden wir aber die Vorstellungen, die bisher über Makromoleküle bestehen, in einem Umfang erweitern, der auch noch durch andere Gründe gerechtfertigt sein müßte. Wir können uns zu der angeführten Deutung nicht entschließen, weil wir nie in das Innere der Bakterienzellen eingedrungene Phagen beobachten konnten. Wir sind deshalb der Auffassung, daß die Bildung des „Phagenmoleküls" nicht im Zellinnern stattfindet. Vielmehr sprechen alle Beobachtungen dafür, daß der Phage mit dem Haftstiel auf der Zellmembran sitzend oder diese damit durchdringend sich ektoparasitisch vermehrt[4]).

Für unsere Auffassung, daß die Bakteriophagen Gebilde mit einer höheren Komplikation der Struktur sind, als sie in makromolekularen Stoffen nach Art pflanzlicher Virusproteine vorliegt, können auch Befunde von Wollman und Lacassagne (l. c. in 2) herangezogen werden. Bei der Inaktivierung von Phagen durch Röntgenstrahlen errechneten Wollman und Lacassagne Durchmesser des Treffbereiches, aus der nach dem Eintreffercharakter verlaufenden Inaktivierung, die bei kleinen Phagen gut, bei

[4]) H. Ruska, Erg. Hyg. 25, 437 (1944).

zunehmender Größe wesentlich schlechter mit der durch Filtration und Zentrifugierung bestimmten Phagengröße übereinstimmten. Und zwar bleibt die mit der statistischen Ultramikrometrie gemessene Größe hinter der wirklichen Größe erheblich zurück. Zimmer (l. c. in 2) hat für die fehlende Übereinstimmung zwei Erklärungen erörtert:

1. daß die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Ionisation im Phagen inaktivierend wirkt, nicht bei allen Phagenstämmen = 1 ist und

2. daß das Treffvolumen nicht die der Berechnung zugrunde gelegte Kugelform besitzt.

Für die großen Phagen trifft die zweite Annahme zu, wenn wir den ganzen Phagen als „Trefferzentrum" betrachten. Die erste Annahme trifft nicht nur dann zu, wenn Ionisationen innerhalb des Trefferzentrums unwirksam bleiben, woran Zimmer wohl in erster Linie dachte, sondern auch dann, wenn sie außerhalb des Trefferzentrums, aber doch noch innerhalb des Phagen liegen.

Wir möchten deshalb in dem kleinen errechneten Trefferzentrum bei großen Phagen einen Hinweis dafür erblicken, daß das Trefferzentrum nicht mit dem ganzen Phagen identisch ist, sondern wie z. B. bei Bakterien nur mit einem verhältnismäßig kleinen Teil des Gesamtvolumens. Wir betrachten die Differenz in der Größenbestimmung der großen Phagen durch Ultrafilter und Elektronenmikroskop einerseits und statistischer Ultramikrometrie andererseits als eine Bestätigung der aus dem elektronenmikroskopischen Bild unmittelbar abgelesenen Ungleichwertigkeit der einzelnen Phagenteile und als einen Beweis für die nichtmolekulare Struktur der als Phagen bezeichneten biologischen Wirkungseinheiten.

Nachdem diese Auffassung von H. Ruska anläßlich der Arbeitstagung über Elektronenmikroskopie am 24./25. Nov. 1944 in Berlin vorgetragen worden war, fanden wir, daß C. R. Holweck im Juli 1941 in einem nicht veröffentlichten Vortrag in Bordeaux eine ähnliche Deutung gegeben hat. P. Bonét-Maury[5]) schreibt darüber, daß die mit der Phagengröße wachsende Diskrepanz zwischen Trefferzentrum und wirklicher Größe als das Erscheinen einer allmählichen Organisation betrachtet werden könnte. Die Bakteriophagen würden so die Verbindung herstellen zwischen den großen kristallisierbaren Virusmolekülen und organisierten Mikroben.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß der Vergleich zwischen Filtrationsexperiment und elektronenmikroskopischem Bild die Identität zwischen lytisch wirksamen Agens und sichtbaren Phagenteilchen (d'Herellen) bestätigt. Die Formen der großen Phagenteilchen und die Ergebnisse der statistischen Ultramikrometrie sprechen für einen Aufbau von einer höheren Komplikation, als er in den makromolekularen Virusproteinen der Pflanzen vorliegt.

Frau M. Gethmann danken die Verfasser für ihre experimentelle Hilfe. Dem Präsidenten der Forschungsanstalt Insel Riems, Herrn Prof. Dr. Dr. O. Waldmann sind wir für die gastliche Aufnahme, die das Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A.G. in der Forschungsanstalt gefunden hatte, sehr zu Dank verpflichtet.

[5]) In „Les ultravirus des maladies animales", herausgegeben von C. Levaditi, P. Lépine et S. Verge, (Paris 1943).

Verfahren zur Kennzeichnung photographischer Gelatine

Von Hans Ammann-Braß, Fribourg (Schweiz)

Mit 4 Abbildungen im Text und 15 Tafeln

(Eingegangen am 27. Febr. 1948.)

Inhaltsübersicht: 0. Einleitung. — I. *Zielsetzung.* II. *Grundlagen.* — Entwicklung des neuen Verfahrens. 1. Die Reifung. Physikalische Reifung. Chemische Reifung. 2. Die photographische Gelatine. 3. Die Gelatineprüfung. — III. *Durchführung des neuen Prüfverfahrens und Auswertung.* 1. Die Reihenuntersuchungen. 2. Die Trübungsmessung. Zeiss-Pulfrich-Nephelometer. Photozellen-Trübungsmesser. Zusammenhang zwischen Skalenablesung und Trübung. 3. Die Auswertung der Meßergebnisse. Die graphische Darstellung (Darstellung in der Ebene). Die räumliche Darstellung. — IV. *Ergebnisse.* A. Die Gelatine-Standard-Prüfung. 0. Die Verfahrenstechnik. 1. Ungemischte Gelatinen (Konzentration 0,5—10% G/V). 2. Ungemischte Gelatinen (Konzentration 0,1—1% G/V) Der zeitliche Verlauf der Trübungsänderung. — Abhängigkeit der Trübung von der Gelatinekonzentration. — Abhängigkeit der Trübung von der Reifungsdauer. — Die Bildung der Trübungsminima. — Darstellung der Trübungsfläche. — Raummodelle photographischer Gelatinen. — Einteilung der Gelatinen in Gruppen. 3. Gemischte Gelatinen (Konzentration 0,5—10% G/V). — B. Abweichungen von der Standard-Prüfung. 0. Standard-Prüfung. 1. Änderung der Misch- und Reifungstemperatur. — Gelatine W 2415. 2. Austausch der Kationen bzw. Anionen in der zur Prüfung verwendeten Chloridstammlösung. — Gelatine W 2415. 3. Änderung des Chloridüberschusses. — Gelatine W 2415. — Die Abhängigkeit der Trübung von der Gelatinekonzentration und der Reifungsdauer bei gegebenem Chloridüberschuß. — Die Abhängigkeit der Trübung vom Chloridüberschuß und der Reifungsdauer bei gegebener Gelatinekonzentration. — Vergleich der Gelatinen W 2415 und K 1941i. 4. Änderung der AgCl-Konzentration. — Gelatine W 2415. — C. Wirkung von Gelatinezusätzen. 1. Inertisation durch Waschen der Gelatine. — Die Jodazidreaktion nach Feigl. 2. Zusatz von Ammoniumthosulfat. 3. Zusatz von Thiosinamin. 4. Zusatz von Cystin. D. Reproduzierbarkeit des Verfahrens. — V. *Schlußfolgerungen.* Der Mechanismus der Minimabildung. Ausblick. — Literaturangaben.

0. Einleitung.

Im Jahre 1871 ersetzte L. Maddox das Kollodium in photographischen Emulsionen durch Gelatine. Er schuf damit die Grundlage der Trockenplattenfabrikation. Seit 1871 hat die Gelatine ihren Platz behauptet. Die Vorrangstellung, welche die Gelatine im Fabrikationsprozeß einnimmt, verdankt sie gewissen Eigenschaften, die bisher in keinem anderen Bindemittel vereint vorgefunden wurden.

Daß die trockene lichtempfindliche Schicht nach der Belichtung einer Naßbehandlung (Entwickeln, Fixieren, Wässern) unterworfen werden kann, ist Voraussetzung. Das Kollodium genügte dieser Anforderung nicht. Die lichtempfindlichen Silberhalogenid-Gelatineschichten verhielten sich in dieser Hinsicht günstig. Das Quellvermögen der Gelatine erlaubt das Eindringen der photographischen Bäder in die Schicht, sowie die Entfernung löslicher Reaktionsprodukte im Verlauf der Wässerung.

1887 entdeckte Bennet die beträchtliche Steigerung der Lichtempfindlichkeit photographischer Emulsionen als Folge einer Wärmebehandlung. Man bezeichnet diesen Vorgang als Reifung. In Anwesenheit von Gelatine läßt sich die Lichtempfindlichkeit des Silberhalogenides bis zu einem Grade steigern, der bisher ohne Gelatine nicht denkbar war. Die Gelatine steht mit dem Reifungsprozeß in engstem Zusammenhang.

Die Reifung gibt aber nicht nur die Möglichkeit, die Lichtempfindlichkeit während der Emulsionsbereitung zu beeinflussen. Sie nimmt auch wesentlich Anteil an der Regulierung der Korngrößenverteilung des Silberhalogenides. Da Korngrößenverteilung und Gradation der lichtempfindlichen Schicht in einem engen Abhängigkeitsverhältnis stehen, ist schlußendlich die Reifung auch an der Gradationsgestaltung maßgeblich beteiligt.

Der Emulsionär arbeitete in der Frühzeit der Trockenplattenfabrikation auf rein empirischer Grundlage: ausschließlich das Experiment entschied. Die Vorgänge, die sich bei der Emulsionsbereitung abspielten, fanden in den wenigsten Fällen ihre Deutung.

So wertvoll auch die Gelatine für den Fortschritt der Fabrikation war, so bereitete ihre richtige Anwendung dem Emulsionär viel Kopfzerbrechen. Einerseits war der Gelatinefabrikant lange Zeit nicht in der Lage, mit Bewußtsein einigermaßen reproduzierbare Eigenschaften der Gelatine zu erzielen. Andererseits verursachte die Beurteilung jeder einzelnen Gelatine dem Praktiker große Mühe. Jede Gelatine mußte auf ihre Eignung für die photographische Emulsion geprüft werden, in welcher sie Anwendung finden sollte.

Die Eignung der Gelatine für ein Emulsionsrezept sagt noch nichts über ihre Eignung in einem anderen aus. Es ist bekannt, daß ein Gelatinetyp — entsprechend seiner Anwendung — sowohl zu vorzüglichen, als auch zu völlig unbrauchbaren Ergebnissen führen kann.

Die genannten Schwierigkeiten haben das Verlangen nach einfacheren Methoden der Gelatinebewertung geweckt.

Sheppard und Steigmann haben sich in dieser Hinsicht große Verdienste erworben (vgl. S. 108).

Sheppard erkannte den labilen Schwefel als charakteristischen Bestandteil aktiver photographischer Gelatinen. Er gab eine Methode zur quantitativen Bestimmung desselben an (1).

Steigmann erkannte den entscheidenden Einfluß des Hemmungsgrades auf den Emulsionsprozeß. Er beschreibt eine Methode zur Bestimmung desselben (2). Außerdem führt Steigmann die Feiglsche Jodazidreaktion zur orientierungsweisen Prüfung des Reifungskörpergehaltes photographischer Gelatine an.

Die Begriffe „Reifungskörper" und „Hemmungskörper" haben sich zur Charakterisierung von Gelatinen eingeführt (vgl. S. 108).

Manche Hersteller und Verbraucher bemühen sich, photographische Gelatinen durch Hinweise auf den Gehalt an Reifungskörpern und Hemmungskörpern zu charakterisieren. Das gegenseitige Verständnis wird hierdurch zum Nutzen beider Teile gefördert. Die wenig präzisen Angaben genügen aber keineswegs, um die Gelatine eindeutig zu beschreiben.

I. Zielsetzung.

Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel, die Leistungsfähigkeit und die Vorteile eines neuen Prüfverfahrens unter Beweis zu stellen.

Das Verfahren soll gestatten:

1. die Einteilung photographischer Gelatinen nach Typen vorzunehmen und

2. die Auswahl gleichwertiger Ersatzgelatinen zu erleichtern.

Das Verfahren soll imstande sein, das Verhalten der Gelatine bei ihrer Anwendung in der Emulsion quantitativ zu messen. Es befaßt sich nicht mit deren physikalischen Eigenschaften, die für die Gießfähigkeit der Emulsion und für das mechanische Verhalten der lichtempfindlichen Schichten bei der Verarbeitung verantwortlich sind.

Das Verfahren soll außerdem hinsichtlich der Einfachheit in der Ausführung, der Reprodu-

zierbarkeit und der Übersichtlichkeit der Prüfergebnisse hohen Ansprüchen genügen.

Das Verfahren soll nicht nur in der Lage sein, über das Verhalten der Gelatine in einem einzelnen Falle Aufschluß zu geben, sondern es soll auch über einen weiten Meßbereich in dem Sinne Allgemeingültigkeit besitzen, als es unabhängig von der Emulsionsvorschrift den Typus der Gelatine zu kennzeichnen vermag.

Das Verfahren soll ermöglichen, die Prüfung neuer Gelatinen unabhängig, d.h. ohne Wiederholung der Prüfung bekannter Gelatinen, vorzunehmen. Die unabhängige Prüfung hat den Vorteil, die Verwendung von Standardgelatinen zu Vergleichszwecken auf ein Minimum zu beschränken.

II. Grundlagen.—Entwicklung des neuen Verfahrens.

1. Die Reifung.

Aus nicht zu verdünnten wässerigen Lösungen von Halogeniden und Silbernitrat fällt Silberhalogenid als Niederschlag aus. In sehr verdünnten Lösungen oder aber in konzentrierteren bei Anwesenheit von Schutzkolloiden — insbesondere Gelatine — läßt sich Silberhalogenid in kolloider Verteilung darstellen.

Bei der Fabrikation photographischer Emulsionen besitzt das in Anwesenheit von Gelatine entstandene Silberhalogenid zunächst nur eine relativ geringe Lichtempfindlichkeit. Anschließend erfährt die Emulsion (genauer „Suspension") eine Wärmebehandlung, die als „Reifung" bezeichnet wird. Je nachdem die Reifung vor dem Waschen der Emulsion oder nach demselben stattfindet, spricht man von der „ersten Reifung" oder von der „Nachreifung". Die erste Reifung erfolgt in Gegenwart von überschüssigem Halogenid. Die Nachreifung dagegen spielt sich gewöhnlich in Abwesenheit überschüssiger (wasserlöslicher) Halogenide ab. In anderen Fällen liegen bei der Nachreifung überschüssige Halogenide in geringer Konzentration, meistens zum Zwecke der Stabilisierung, vor. Im Laufe des Reifungsprozesses wird eine beträchtliche Steigerung der Lichtempfindlichkeit erzielt.

Es ist die Aufgabe des Emulsionschemikers, sowohl die Bildung des Silberhalogenides, als auch seine nachfolgende Wärmebehandlung in der Weise zu leiten, daß Emulsionen mit den gewünschten Eigenschaften entstehen.

Man unterscheidet zwischen physikalischer und chemischer Reifung.

Physikalische Reifung.

Im folgenden soll unter physikalischer Reifung ausschließlich der Vorgang der Teilchenvergrößerung in der Silberhalogenidemulsion verstanden werden.

Sie kommt auf 2 Arten zustande:

a) Ostwaldsche Reifung: das Wachstum der größeren Silberhalogenidkriställchen auf Kosten der kleineren. Die Ostwaldsche Reifung setzt die Anwesenheit von Lösungsmitteln für Silberhalogenid voraus, z. B. Ammoniak oder überschüssige Halogenide.

b) Koagulation. Neben der Ostwaldschen Reifung führt noch ein anderer Vorgang zur Vergrößerung der Teilchen: die Koagulation (3). Die Anwesenheit von Gelatine, die als Ursache der feinen Verteilung des Silberhalogenides in der Emulsion zu betrachten ist, wirkt der Koagulation zwar entgegen, verhindert diese aber nicht völlig. Dem Emulsionär ist bekannt, daß mit Erhöhung der Gelatinekonzentration eine größere Dispersität des Silberhalogenides erreicht wird, daß aber andererseits höchstdisperses Silberhalogenid vermehrt zum Zusammentritt der Primärteilchen (Koagulation) neigt. Die physikalische Reifung vollzieht sich vorwiegend vor dem Waschprozeß.

Die Teilchenvergrößerung läßt sich mit Hilfe der Trübungsmessung quantitativ verfolgen. Eine Trübungszunahme deutet stets auf eine Änderung der Teilchengröße hin.

Chemische Reifung.

Unter chemischer Reifung sollen diejenigen Vorgänge zusammengefaßt werden, die zur Einlagerung gewisser Verunreinigungen in das Kristallgitter führen, ohne äußerlich sichtbare Änderung der Teilchengestalt.

Die chemische Reifung gibt sich hauptsächlich durch Bildung von Silbersulfidkeimen im Halogensilber und durch spurenweise Reduktion des Silberhalogenides zu Silber in Anwesenheit gewisser Gelatineabbauprodukte zu erkennen. Die chemische Reifung vollzieht sich vorwiegend nach dem Waschprozeß.

Physikalische und chemische Reifung treten fast stets nebeneinander auf, wobei jedoch die eine oder andere Reifungsart, je nach Wahl der Emulsionstechnik, stark vorherrschen kann.

Der Gelatinetyp ist von entscheidendem Einfluß auf den Verlauf des Reifungsprozesses. Seit jeher wurde — entsprechend dem Reifvermögen — zwischen aktiver und wenig aktiver Gelatine unterschieden und der Emulsionär bedient sich der spezifischen Eigenschaften der Gelatine, um den Emulsionsprozeß nach Wunsch zu leiten.

2. Die photographische Gelatine.

Die Anwendung der Gelatine erfolgte in den Anfängen der Trockenplattenfabrikation aus-

schließlich nach empirischen Grundsätzen. Die Eignung einer Gelatine für ein gegebenes Rezept wurde nach dem Ausgang des Emulsionstestes beurteilt. Obschon die Verschiedenheiten der Gelatine praktisch zur Herstellung gewisser Emulsionsarten ausgenutzt wurden, waren bis vor etwa 25 Jahren die Ursachen ihrer Verschiedenheit noch unbekannt. Die großen Schwierigkeiten, die sowohl in der gleichmäßigen Herstellung bestimmter Gelatinetypen, als auch in der Auswahl geeigneter Gelatinen bestand, ließen es wünschenswert erscheinen, das Wesen der photographischen Gelatinen gründlich zu erforschen. Die Chemie der photographischen Gelatine hat sich als äußerst kompliziert erwiesen. Trotz bedeutender Fortschritte stehen wir noch heute in ihren Anfängen.

Die photographische Gelatine zeichnet sich durch hohen Glutingehalt aus. Die Unterschiede der Gelatinen bezüglich ihres Verhaltens bei der Emulsionsherstellung werden jedoch in der Hauptsache durch „Verunreinigungen" verursacht, die in ihrer Gesamtheit den Charakter der Gelatine festlegen. Steigmann (14) teilt die photographisch wichtigen Verunreinigungen in 3 Gruppen ein:

die Reifungskörper,
die Hemmungskörper und
die gradationsgebenden desensibilisierenden Körper.

Der Einfluß einer einzelnen dieser Körpergruppen auf den Emulsionsprozeß ist schwer zu erfassen, da auch die Einflüsse der andern Gruppen meist gleichzeitig zur Geltung kommen. Zudem ist weder die eine noch die andere dieser Körperklassen exakt definiert.

Die Reifungskörper enthalten labil gebundenen Schwefel. Diese fundamentale Erkenntnis verdanken wir S. E. Sheppard (4). Alle hochaktiven photographischen Gelatinen enthalten labilen Schwefel als charakteristische Verunreinigung. Mit ihrer Hilfe bilden sich im Laufe der Reifung in den Silberhalogenidkriställchen Keime von Silbersulfid, die als Zentren der Lichtempfindlichkeit aufzufassen sind. Sheppard schreibt den Ursprung des labilen Schwefels den in der Gelatine anwesenden Thiocarbamiden zu. Steigmann teilt die Auffassung Sheppards nicht. Er führt seinerseits die Reifungskörper vielmehr auf Thiosulfate bzw. Polythionate zurück, die durch den Abbau cystinhaltiger Stoffe bei der Äscherung entstehen sollen.

Steigmann wies erstmals auf die große Bedeutung der Hemmungskörper hin. Er hat sich seit deren Entdeckung in zäher Forschung darum bemüht, diese chemisch zu identifizieren und die Entstehung der Hemmungskörper während des Gelatinefabrikationsprozesses abzuklären. Nach Ansicht Steigmanns verlangsamen die Hemmungskörper in der Gelatine den während der Reifung vor sich gehenden Kristallisationsprozeß: sie hemmen also die Ostwaldsche Reifung. Als charakteristischer Vertreter der Hemmungskörper wird Cystin angeführt (5).

Die gradationsgebenden desensibilisierenden Körper scheinen nach Steigmann cystinreich zu sein. Wie ihr Name ausdrückt, beeinflussen sie Gradation und Lichtempfindlichkeit. Über ihre Wirkungsweise ist noch wenig bekannt.

Unter Inertgelatine versteht Steigmann eine von Reifungs- und gradationsgebenden Körpern befreite Gelatine. Sie kann hemmungskörperfrei, -arm oder -reich sein. Die Inertgelatine besteht in der Hauptsache aus reinem Glutin bzw. dessen Abbauprodukten.

„Total inerte" Gelatine kann von 0 bis etwa 3 Proz. wirksame Hemmungskörper enthalten. Durch Filtrieren von Knochengelatine über Adsorptionskohle läßt sich der Hemmungsgrad 0 erreichen.

„Fast inerte" Gelatinen des Handels enthalten pro 100 kg eine Reifungskörpermenge, die, mit der Feiglschen Jodazidreaktion geprüft, 1—4 g Thiosulfat entspricht. Die an Sensibilisatoren reichsten Gelatinen enthalten demgegenüber Reifungskörpermengen, die 20 bis 30 g Ammonthiosulfat wirkungsgleich sind.

3. Die Gelatineprüfung.

Sheppard und Steigmann beschreiben unabhängig voneinander Methoden zum Nachweis des labilen Schwefels (6) (7). Die nach den beiden Methoden erhaltenen Werte stimmen nicht überein (8). Abribat hat das Verfahren von Sheppard vereinfacht (9).

Steigmann gab als erster ein Verfahren zur Hemmungskörperprüfung an (10). Es handelt sich dabei um die Herstellung einer Chlorsilberemulsion nach gegebener Vorschrift. Die Wirkung der Hemmungskörper wird durch Messung der Trübungszunahme während des Reifungsprozesses bestimmt. Die Trübungsänderung führt Steigmann auf die Ostwaldsche Reifung zurück.

Entsprechend der Bedeutung der Hemmungskörperprüfung Steigmanns für die vorliegende Arbeit soll die Originalvorschrift nachstehend angeführt werden:

Bestimmung des Hemmungsgrades von Gelatine.

(Nach A. Steigmann.)

I. Gelatinelösung		(9,1% G/G*)
	Wasser	100 cm³
	Gelatine	10 g
		110 g
IA. Chlorid-Stammlösung		
	Wasser bis	100 cm³
	Cadmiumchlorid	0,1 g
	Natriumchlorid	3,5 g
	2n H_2SO_4	10 cm³
II. 0,1 n $AgNO_3$		
	Wasser bis	100 cm³
	$AgNO_3$	1,7 g

Prüfemulsion (Ausführung).		
60° C	I. Gelatinelösung	10 cm³
	IA. Chloridlösung	1 cm³
	II. 0,1n $AgNO_3$	4 cm³

Die Silbernitratlösung II wird mit der Pipette ziemlich rasch in die Chlorid-Gelatine-Lösung I + IA von 60° C gegeben. Hierauf wird die Silberchloridemulsion bei 70° C gereift. Nach 2 Minuten wird eine Probe entnommen. Dann wird die Temperatur des Wasserbades auf 85° C erhöht. Nach 2, 3, 8 und 13 Minuten Reifung bei 85° (Wasserbadtemperatur) werden weitere Proben entnommen. Jede Entnahme beträgt 1 cm³ und wird mit 10 cm³ Wasser derselben Temperatur verdünnt.

Zum Vergleich mit der Prüfgelatine werden gleichzeitig 2 Gelatinen mit extremen Eigenschaften mitgeprüft, deren Hemmungsgrad zu 1 bzw. 10 angenommen wird

a) hemmungskörperfreie Gelatine (Hemmungsgrad = 1),
b) hemmungskörperreiche Gelatine (Hemmungsgrad = 10).

Der Vergleich der Trübungen in den verschiedenen Emulsionsproben gestattet, der Prüfgelatine einen Wert für den Hemmungsgrad zwischen 1 und 10 zuzuordnen.

Die Prüfung kann in gedämpftem Tageslicht vorgenommen werden. Die Anwendung einer Photozelle zur Trübungsmessung wird empfohlen.

Die Steigmannsche Hemmungskörperprüfung gestattet, Gelatinen auf Grund ihres Verhaltens bei der physikalischen Reifung zu differenzieren. Das Prinzip stellt eine wertvolle Bereicherung auf dem Gebiete der Gelatineprüfung dar. Der Methode haften 2 Mängel an: einerseits geht infolge der mehrfachen Temperaturänderungen im Laufe der Emulsionsbereitung der eindeutige Zusammenhang zwischen Trübungszunahme und Reifungsdauer verloren. Andererseits trägt die Prüfung nur einem Einzelfalle Rechnung. Das Ergebnis besitzt daher nur eine auf diesen Spezialfall beschränkte Gültigkeit.

Die eindeutige Charakterisierung der Gelatine setzt eine Prüfung unter verschiedenen Bedingungen voraus. Die meisten Testversuche berücksichtigen nur einen Einzelfall und können damit höchstens zur Beurteilung der Ähnlichkeit, nicht aber der Gleichwertigkeit zweier Gelatinen genügen. Es soll begriffsmäßig festgehalten werden, daß unter Ähnlichkeit zweier Gelatinen ihre gegenseitige Austauschbarkeit unter gewissen Voraussetzungen verstanden werden soll. Unter der Gleichwertigkeit zweier Gelatinen soll dagegen die gegenseitige Austauschbarkeit in jedem denkbaren Falle verstanden werden. (Absolute Gleichwertigkeit wird praktisch selten vorkommen.)

Es wäre denkbar, Emulsionsgelatine auf Grund der in ihnen anwesenden, photographisch wirksamen Komponenten zu unterscheiden. Diese Methode setzt voraus, daß alle emulsionstechnisch wichtigen Bestandteile bekannt und quantitativ erfaßbar sind. Diese Voraussetzung ist nicht erfüllt. Die Gelatine ist chemisch noch zu wenig erforscht. Ein Prüfverfahren auf dieser Basis kommt daher nicht in Frage.

Dagegen ist es verhältnismäßig einfach, Gelatinen auf Grund ihrer Wirkung in photographischen Emulsionen zu kennzeichnen. Die Wirkung der Gelatinen auf die photographischen Emulsionen ist oft zu ihrer Kennzeichnung herangezogen worden. Die praktische Emulsionsprobe ist das einfachste Beispiel hierfür. In diesen Fällen wird die Wirkung mit den sensitometrischen Eigenschaften der Prüfemulsion in Verbindung gebracht. Solche Verfahren führen zu keiner eindeutigen Beurteilung von Gelatine. Die Gültigkeit der Ergebnisse trifft auch hier nur auf den Einzelfall zu.

Als besonders charakteristisches Merkmal der Gelatine verdient, wie sich nachher herausstellte, ihr Einfluß auf die Trübungszunahme während der Reifung hervorgehoben zu werden. Eine Differenzierung von Gelatinen in dieser Hinsicht erscheint daher gerechtfertigt. In der vorliegenden Arbeit wurde es unternommen, das der Steigmannschen Methode zugrunde liegende Prinzip auf stark erweiterter Basis anzuwenden und damit zu Meßergebnissen von umfassenderem Wert zu gelangen.

Die Bemühungen haben schließlich zu einem Meßverfahren geführt, das als wertvolles Hilfsmittel zur Gelatineprüfung im speziellen und zur Erforschung der physikalischen Reifung im allgemeinen erkannt wurde.

Das neue Prüfverfahren beruht auf der Durchführung von Meß-Reihen, bei denen der Einfluß der verschiedenen Variablen getrennt zu erkennen ist.

*) % G/G = Gewichtsprozente.
% G/V = Gewicht-Volumenprozente, d. h. Gewicht der Trockensubstanz in 100 cm³ Lösung.

III. Durchführung des neuen Prüfverfahrens und Auswertung.

1. Die Reihenuntersuchungen.

Unter einfachen Emulsionsreihen sollen Emulsionsansätze verstanden werden, die nur ein einziges Unterscheidungsmerkmal aufweisen. Unterscheidet sich eine Anzahl von Emulsionen beispielsweise nur in der Gelatinekonzentration, genügt sie im übrigen jedoch genau denselben Voraussetzungen, so kann die quantitative Verfolgung jedes einzelnen Ansatzes, über eine größere Zeitspanne der Reifung hinweg, bedeutsame Zusammenhänge zwischen der Trübung, der Reifungsdauer und der Gelatinekonzentration aufdecken.

Gegenüber einem einzelnen Emulsionsansatz hat die Emulsionsreihe also den Vorteil, die Trübung in Abhängigkeit von 2 Größen — statt nur von einer Größe — ermitteln zu lassen.

Einfache Emulsionsreihen zum Studium noch unbekannter Zusammenhänge sind besonders da nutzbar anzuwenden, wo es sich um die Erforschung komplexer Vorgänge handelt, wie sie beispielsweise im Reifungsprozeß vorliegen.

Bei der Untersuchung von Gelatinen haben besonders die oben angeführten Emulsionsreihen gute Dienste geleistet, welche die Trübung in Abhängigkeit von Gelatinekonzentration und Reifungsdauer erfassen.

Es wurden noch zahlreiche, weitere Versuchsreihen angesetzt, die andere komplizierte Zusammenhänge wiederzugeben gestatten: So wurde z. B. auch die Abhängigkeit der Trübung vom Chloridüberschuß und von der Reifungsdauer studiert.

Ebenso konnte die Beziehung zwischen der Trübung, der Silberhalogenidkonzentration und der Reifungsdauer mit Hilfe von weiteren Reihenuntersuchungen abgeklärt werden.

Die Wahl geeigneter Versuchsbedingungen bereitete anfangs Schwierigkeiten. Die Festlegung günstiger Voraussetzungen für die Meßreihen erforderte ein Vielfaches der Zeit, die für die Untersuchung selbst nötig war. Die Versuchsbedingungen, wie sie sich in den nachfolgend angeführten Reihenuntersuchungen bewährt haben, sind in monate- und zum Teil selbst jahrelanger Vorbereitung ausgewählt worden. Sie gestatten nun, bei möglichst kleinem Aufwand, einen großen Meßbereich zu erfassen:

Die Gelatine wurde stets in lufttrockenem Zustand eingewogen. Gewichts- und Konzentrationsangaben beziehen sich daher auf die luftrockene Gelatine. Ihre Feuchtigkeit wurde nicht kontrolliert. Sie wurde zu 15 % G/G angenommen.

Die Chemikalien für den Emulsionsansatz waren durchwegs analysenrein. Stammlösungen wurden nach ihrer Herstellung titrimetrisch auf ihren Gehalt geprüft. (Zulässige Abweichung vom Normaltiter 1%).

Das Emulsionsvolumen wurde auf der ganzen Linie auf 150 cm^3 belassen. Alle Teilemulsionen einer Reihenuntersuchung wurden in weithalsigen Erlenmeyerkolben von 300 cm^3 und von übereinstimmender Form gemischt.

Als Silberhalogenid wurde fast durchwegs reines AgCl gefällt, meistens in einer Konzentration von 13,3 milliaeq/L (entsprechend 2,27 g $AgNO_3$/L). In anderen Fällen wurde die AgCl-Konzentration zwischen den Werten 1,67 und 106,6 milliaeq/L (entsprechend 0,28 und 18,1 g $AgNO_3$/L) verändert.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, mit Gelatinekonzentrationen zwischen 0,5 und 10% zu arbeiten. In Ausnahmefällen ist die Grenze nach kleineren Konzentrationen bis 0,1% erweitert worden.

Der Chloridüberschuß wurde in den meisten Fällen auf 34 milliaeq/L Emulsion bemessen, wobei meistens ein Natrium-Cadmium-Chloridgemisch zur Emulsionsbereitung diente.

Das Verhältnis der Natriumchlorid- zur Cadmiumchloridmenge im Emulsionsansatz ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Reifungsgeschwindigkeit. Das gewählte Verhältnis von 5,45:1 Aequivalenten Natrium- bzw. Cadmiumchlorid verleiht der Emulsion eine Reifungsgeschwindigkeit, welche gestattet, den Einfluß der Wärmebehandlung in einem Wasserbad von 77^0 C $\pm$ $0{,}5^0$ über eine Zeitspanne von 1 bis 32 Minuten zu verfolgen.

Zum Studium des Einflusses des Chloridüberschusses auf die Trübungsänderung wurde der Chloridüberschuß in den Grenzen von 2,1 bis 272 milliaeq/L variiert.

Die Wasserbadtemperatur wurde in Ausnahmefällen um 10^0 C (auf 67^0 C) reduziert.

Die Untersuchungen können bei indirekter elektrischer Raumbeleuchtung ausgeführt werden. Es ist in jedem Falle streng darauf zu achten, daß keine Verfärbung der Silberchloridemulsionen, als Folge der Belichtung, eintritt.

Zur Trübungsmessung müssen jeder Prüfemulsion in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen werden. Je nach der zur Ausmessung notwendigen Verdünnung wird der Prüfemulsion mit einer Pipette exakt das notwendige Volumen entnommen (z. B. 5 cm^3) und durch rasches Ausfließenlassen in die entsprechende Menge kalten, destillierten Wassers der weiteren Reifung entzogen.

2. Die Trübungsmessung.

Die Teilchenvergrößerung in der photographischen Emulsion mit fortschreitender Reifung ist an der Trübungszunahme erkenntlich. Die Änderung der Teilchengröße als Funktion der Reifungszeit läßt sich daher mit Hilfe der Trübungsmessung verfolgen.

Silberhalogenid läßt sich in Anwesenheit von Gelatine in hochdisperser Form darstellen. Es sind manche Fälle in der Praxis der Emulsionsbereitung bekannt, in denen die Emulsion trotz relativ hoher Silberhalogenidkonzentration nur schwach getrübt erscheint, eine Tatsache, die auf die außergewöhnlich feine Verteilung des Halogensilbers hinweist. Im allgemeinen zeigen photographische Emulsionen eine vom Zeitpunkt der Fällung bis zur beendeten Reifung zunehmende, starke Trübung.

Es ist bekannt, daß Korngröße und Lichtempfindlichkeit in einem gegenseitigen Abhängigkeitsverhältnis stehen. Hohe Lichtempfindlichkeit von Silberhalogenidemulsionen läßt stets ein mehr oder weniger grobes Korn erwarten, das in höchstempfindlichen Silberhalogenidgelatineschichten einen Durchmesser bis zu etwa 4—5 μ aufweist. Höchstempfindliche Emulsionen erscheinen daher auch stark getrübt.

Beim Durchtritt von Lichtstrahlen durch eine kolloide Lösung bzw. Suspension erfolgt eine Lichtschwächung. Diese rührt von der Lichtabsorption und der Streuung der dispersen Phase her.

Weiße oder farblose kolloide Lösungen absorbieren im Sichtbaren nicht. In diesem Falle läßt sich die Lichtschwächung nur auf die Lichtstreuung zurückführen.

Die Lichtstreuung ist eine Funktion der Teilchenzahl und der Teilchengröße. Außerdem ist sie stark von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes abhängig. Kurzwelliges Licht wird besonders stark gestreut, während längerwelliges Licht — etwa gelbes oder rotes — vorwiegend ungehindert durch die trübe Lösung hindurchtritt.

In trüben Lösungen, die sich voneinander nur in einer Meßgröße unterscheiden, liegen innerhalb gewisser Grenzen einfache Zusammenhänge vor. Unterscheiden sie sich beispielsweise nur in der Konzentration, so nimmt die Lichtstreuung, bei Vermeidung zu trüber Meßlösungen, proportional der Konzentration zu.

In den später beschriebenen Trübungsmessungen an photographischen Emulsionen liegen insofern einfache und übersichtliche Verhältnisse vor, als die in den Vergleichsmessungen vorkommenden AgCl-Konzentrationen übereinstimmen. Unterschiede zwischen den einzelnen Meßlösungen einer Reihenuntersuchung bestehen nur hinsichtlich der Teilchengröße des Silberhalogenides. Eine auftretende Trübungsänderung hat demnach eine Dispersitätsänderung zur Voraussetzung.

Liegen in kolloiden Lösungen oder Suspensionen Teilchen einheitlicher Größe vor, so wird von monodispersen Systemen gesprochen, im Gegensatz zu polydispersen Systemen, in denen Teilchen verschiedener Größe enthalten sind. Photographische Emulsionen gehören meistens der letzteren der beiden Gruppen an.

Die Trübungsmessung gibt nur Aufschluß über die mittlere Teilchengröße in der Emulsion. Sie sagt aber nichts aus über die Korngrößenverteilung im trüben Medium. Es kann also bei gleichem Meßwert der Trübung eine Emulsion von einheitlicher, mittlerer Korngröße oder eine solche von sehr verschiedenartiger Korngröße — infolge gleichzeitiger Anwesenheit von sehr kleinen neben sehr großen Teilchen — vorliegen.

Für Teilchen $< 0{,}03$ μ besteht die von Rayleigh abgeleitete Beziehung zwischen der Trübung und den sie verursachenden Größen:

$$J = \text{konst.}\, J_0 \cdot \frac{z \cdot v^2}{\lambda^4} \cdot \sin^2 \alpha$$

Es bedeuten:

- J Intensität des in einer bestimmten Beobachtungsrichtung gestreuten Lichtes,
- J_0 Intensität des einfallenden Lichtes,
- z Teilchenzahl in der Volumeneinheit,
- v Teilchenvolumen,
- λ Wellenlänge des einfallenden Lichtes,
- α Beobachtungswinkel.

Sind Intensität des einfallenden Lichtes, Wellenlänge, Konzentration der dispersen Phase und Beobachtungswinkel konstant, so vereinfacht sich die Rayleighsche Beziehung wesentlich, und es folgt

$$J = \text{konst}' \cdot v.$$

Die Intensität des gestreuten Lichtes ändert sich in diesem Falle proportional dem Teilchenvolumen.

Der Dispersitätsgrad einer Suspension (oder kolloiden Lösung) ist durch den Dispersitätsqotienten DQ charakterisiert. DQ ist das Verhältnis zwischen den mit kurzwelligem und langwelligem Licht gemessenen Trübungen bei Vermeidung der Absorption durch die disperse Phase. Mit zunehmendem Dispersitätsgrad erhöht sich der zugehörige Wert von DQ.

Die gemessene Trübung stimmt nur bei kleinen Konzentrationen mit der wahren Trübung überein. Wird also z. B. von einer trüben Lösung eine Verdünnungsreihe hergestellt und die Trübung gemessen, so zeigt sich, daß sich diese

nur innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches linear mit der Konzentration ändert. In konzentrierteren, kolloiden Lösungen und Suspensionen gilt die Proportionalitätsregel nicht mehr. Es tritt in diesem Falle, vermutlich durch mehrfache Streuung, ein Konzentrationseffekt auf. Dieser ist bei Trübungsmessungen unbedingt zu vermeiden. Das geschieht durch ausreichende Verdünnung der trüben Meßlösungen.

Vorausgesetzt, daß die Anzahl der streuenden Teilchen im Lichtkegel der durchstrahlten Meßlösung dieselbe ist, lassen sich ebensowohl relativ starke Trübungen in geringer Schichtdicke, als sehr geringe Trübungen in großer Schichtdicke ausmessen.

Ausgehend von einer stark trüben Meßlösung wird durch Ansetzen von Verdünnungsreihen das Konzentrationsgebiet festgelegt, innerhalb welchem die Proportionalitätsregel erfüllt bleibt. Je nach Art der Apparatur, die zur Trübungsmessung verwendet wird, können die optimalen Verdünnungen im einen und anderen Falle sehr verschieden sein.

Die später beschriebenen Trübungsmessungen wurden teils mit dem

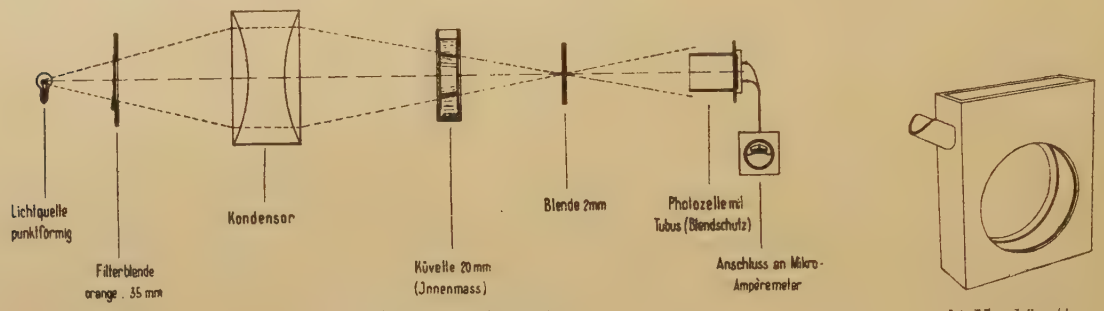
1. Zeiß-Pulfrich-Nephelometer, teils mit einem
2. Photozellen-Trübungsmesser eigener Konstruktion vorgenommen

Zeiß-Pulfrich-Nephelometer.

Diese Apparatur braucht nicht näher beschrieben zu werden. Es wird damit bekanntlich die in einem Winkel von 45° zur Einfallsrichtung beobachtete Trübung der Meßlösung mit derjenigen einer Trübungsscheibe des Gerätes verglichen. Durch Einstellung einer Blende läßt sich die relative Trübung entweder an der einen Meßtrommel der Apparatur direkt ablesen oder sie kann aus dem abgelesenen Skalenwert der anderen Trommel errechnet werden. Die Umrechnung wird durch Anwendung einer Tabelle vereinfacht. Damit die beiden im Okular sichtbaren Vergleichsfelder der Apparatur übereinstimmende Färbung aufweisen, werden sie durch eingesetzte Farbfilter beobachtet.

Alle Trübungsmessungen mit dem Zeiß-Nephelometer wurden mit der hellsten Vergleichsscheibe Nr. 4 und dem Grünfilter L 2 vorgenommen.

Die günstigste Meßkonzentration betrug in diesem Falle 1/200, entsprechend 5 cm³ Prüfemulsion + 995 cm³ dest. Wasser. Die Konzentration 1/200 wurde durch zweistufige Verdünnung erreicht:



a) Aufbau der Apparatur

b) Messküvette

Abb. 1. Photozellen-Trübungsmesser.

1. Stufe:
5 cm³ Prüfemulsion + 95 cm³ dest. Wasser;
2. Stufe:
10 cm³ der Stufe 1 + 90 cm³ dest. Wasser.

In allen Fällen, in denen die AgCl-Konzentration der Prüfemulsionen 13,3 milliaeq AgCl/L betrug, wurde die Konzentration der Meßlösungen, durch zweistufige Verdünnung, auf 1/200 derjenigen der Prüfemulsion gebracht. In Ausnahmefällen, in denen die AgCl-Konzentration der Ansatzemulsion vom Wert 13,3 milliaeq/L abwich, wurde die Verdünnung so gewählt, daß die Meßlösung wiederum 13,3/200 milliaeq AgCl/L enthielt.

Alle mit dem Zeiß-Nephelometer ausgeführten Trübungsmessungen beziehen sich also auf Meßlösungen mit übereinstimmender AgCl-Konzentration.

Die erhaltenen Werte sind Relativwerte. Sie beziehen sich durchwegs auf die Trübung 100 der Vergleichsscheibe Nr. 4. Die Trübungsmessung im Zeiß-Nephelometer ist unabhängig von der Intensität der Lichtquelle.

Das Zeiß-Pulfrich-Nephelometer eignet sich wenig zur Ausmessung großer Serien. Die Meßwerte sind zwar exakt reproduzierbar. Die Bedienung der Apparatur ist jedoch zeitraubend und außergewöhnlich ermüdend.

Photozellen-Trübungsmesser.

Die Anwendung eines Photozellen-Trübungsmessers hat sich dagegen vorzüglich zur Ausmessung von Serien bewährt. Die Messung erfolgt einfach, rasch und sicher. Die Bedienung ist nicht ermüdend.

Der Photozellen-Trübungsmesser zeigt folgenden Aufbau (s. Abb. 1).

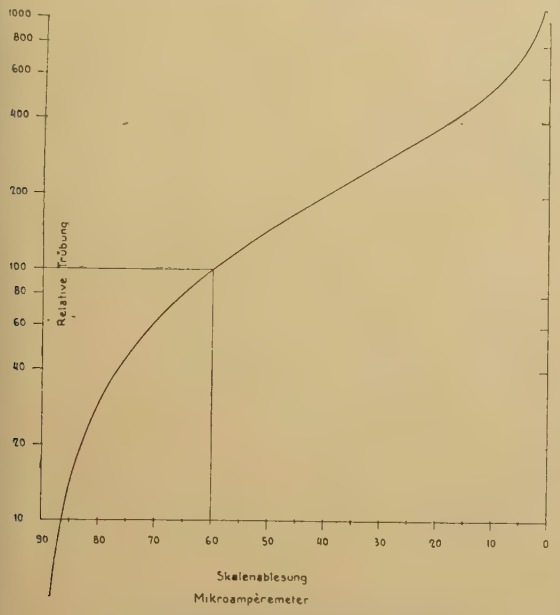


Abb. 2. Trübungsmessung mit Photozelle [Kurve berechnet (vergl. S. 114)].

Als Lichtquelle wird eine kleine Glühlampe (6 Volt/20 Watt) mit kleiner Wendel und glattem, klar durchsichtigem Glaskolben verwendet. Die Lampe ist an eine 6-Volt-Meßbatterie angeschlossen. Die Lichtquelle wird mit Hilfe des Kondensors auf die Lochblende abgebildet. Zwischen Lichtquelle und Optik ist ein Orangelichtfilter in den Strahlengang eingeschaltet. Zwischen Optik und Lochblende wird eine Flüssigkeitsküvette mit zwei planparallelen Glasflächen als Lichtfenster eingesetzt. Die Küvette enthält die zu messende trübe Lösung. Hinter der Lochblende ist die Photozelle (Sperrschichtzelle) derart angeordnet, daß sie von den durch die Lochblende einfallenden Lichtstrahlen getroffen wird. Die Photozelle ist mit einem Präzisionsmikroampèremeter verbunden. Auf diesem läßt sich die auf die Photozelle eingestrahlte Lichtenergie ablesen. Enthält die Küvette absolut trübungsfreies, destilliertes Wasser, so zeigte das Ampèremeter einen maximalen Ausschlag. Bei Verwendung von trüben Meßlösungen an Stelle des destillierten Wassers erfährt das durch die Optik gerichtete Licht eine Streuung, deren Grad der Trübung proportional ist. Das gestreute Licht fällt neben die Lochblende. Der Zeigerausschlag des Ampèremeters vermindert sich um den der Streuung entsprechenden Betrag. Die Skala des Ampèremeters zeigt 100 Teilstriche, entsprechend 50 μ A.

Das Orangefilter (OMAG-Filter 304) läßt nur solche Lichtstrahlen durchtreten, die weder von dem suspendierten Chlorsilber, noch von der Gelatine absorbiert werden: es besitzt eine steile Absorptionskante bei $\lambda = 5400$ Å, während die langwellige Absorptionsgrenze des AgCl etwa bei $\lambda = 3900$ Å liegt (11). Eine Fälschung der Trübungsmessung durch Absorption des suspendierten Stoffes ist damit ausgeschlossen.

Mit der Trübungsmessung darf erst begonnen werden, wenn der bei Einschaltung von destilliertem Wasser erhaltene Zeigerausschlag konstant bleibt.

Um stets vergleichbare Meßwerte zu erhalten, wird so verfahren, daß die Photozelle für destilliertes Wasser auf den Ausschlag 90,0 eingestellt wird. Dies läßt sich durch Verschieben des Photoelementes in der Richtung der optischen Achse erreichen. Der Wert wird im Laufe der Trübungsmessungen mehrfach kontrolliert. Wird die Küvette aus dem Strahlengang entfernt, so stellt sich ein Zeigerausschlag größer als 90 und kleiner als 100 ein, der bei konstant brennender Lichtquelle während der Dauer der Messung ebenfalls konstant bleiben muß. Dieser Ausschlag dient zur Kontrolle der Lichtquelle vor jeder neuen Trübungsmessung. Es wird definitionsgemäß diejenige Trübung gleich 100 angenommen, die genau $^1/_3$ des auffallenden Lichtes streut. Der Zeigerausschlag ist in diesem Falle = 60,0. Durch diese Festlegung sind alle weiteren Trübungswerte ebenfalls festgelegt.

Die vom Licht durchstrahlte Flüssigkeitsschichtdicke mißt 20 mm. Die Küvette faßt ca. 120 cm³ Meßflüssigkeit. Als günstigste Konzentration der Meßlösungen hat sich diejenige von 1/30, entsprechend 5 cm³ Prüfemulsion + 145 cm³ dest. Wasser, erwiesen.

Zusammenhang zwischen Skalenablesung u. Trübung beim Photozellen-Trübungsmesser.

Bei kleinen und mittleren Beleuchtungsstärken ist der von der Photozelle erzeugte Strom der Beleuchtung annähernd proportional.

Die Trübung x einer Meßlösung läßt sich daher aus der Größe des Zeigerausschlages am Mikroampèremeter des Trübungsmessers in einfacher Weise ableiten.

Der Umrechnung liegt die Gleichung (1) zugrunde:

(1) $$J = J_0 \cdot e^{-kx}$$

Es bedeuten:

J = Zeigerausschlag des Mikroampèremeters für die Meßlösung;

J_0 = 90,0; Zeigerausschlag für trübungsfreies Wasser;

k = Konstante.

Die Konstante k läßt sich aus (1) ableiten. Es ist

(2) $$k = \frac{\lg J_0 - \lg J}{x \cdot \lg e}$$

Wird für die Trübung $x = 100$ laut Definition $J = 60{,}0$ gesetzt, so ergibt sich

$$k = \frac{0{,}176}{100 \cdot 0{,}4343} = 4{,}05 \cdot 10^{-3}$$

Durch Umformen der Gleichung (2) erhält man für die Trübung x die Beziehung:

$$x = \frac{1}{k \cdot \lg e} \cdot (\lg J_0 - \lg J)$$

(3) $$x = \frac{\lg J_0}{k \cdot \lg e} - \frac{1}{k \cdot \lg e} \cdot \lg J$$

Werden in (3) für J_0, k und e die entsprechenden Zahlenwerte eingesetzt, so läßt sich die Trübung x aus dem Zeigerausschlag J der Messung nach der folgenden Gleichung berechnen:

(4) $$x = 1109{,}8 - 567{,}9 \cdot \lg J$$

Die auf den ersten Blick ungewöhnlich erscheinende Genauigkeit der Zahlenwerte in Gleichung (4) ist völlig gerechtfertigt, wenn die Formel auch zur Berechnung kleiner Werte von x Geltung haben soll.

Die Trübungen 100, die sich aus den Messungen mit dem Zeiß-Nephelometer bzw. mit dem Photozellen-Trübungsmesser ergeben, sind nicht miteinander vergleichbar. Die Ergebnisse aus den Messungen mit der einen Apparatur sollen auch nicht mit solchen der anderen verglichen werden: Die Voraussetzungen in beiden Fällen sind nicht dieselben.

Die Meßlösungen für das Photozellengerät sind wesentlich konzentrierter als diejenigen für das Zeiß-Nephelometer. Zahlreiche Vorversuche — Verdünnungsreihen — haben gezeigt, daß eine Konzentration der Meßlösung von 1/30 der Prüfemulsion vorteilhaft ist. Die Verdünnung erfolgt daher durch Zufließenlassen je einer Probe von 5 cm³ Prüfemulsion zu 145 cm³ destilliertem Wasser.

Die gemessenen Trübungen setzen sich stets aus 2 Anteilen zusammen: der Eigentrübung des dispergierten Silberchlorides und der Eigentrübung der Gelatine in der Meßlösung. Bei relativ großem Wert des Verhältnisses AgCl : Gelatine kann die Eigentrübung der Gelatine im allgemeinen gegenüber derjenigen des AgCl vernachlässigt werden. Bei sehr hochdisperser Verteilung des Chlorsilbers — also bei schwachen Trübungen — und bei relativ großer Gelatinekonzentration muß jedoch der Eigentrübung der Gelatine Rechnung getragen werden.

Es wurde in allen Fällen davon abgesehen, die Trübungswerte beim Aufzeichnen der Kurven durch Abzug der Eigentrübung der Gelatine zu korrigieren. Dagegen wird bei der Besprechung der Ergebnisse auf das eventuelle Auftreten solcher Überlagerungseffekte hingewiesen werden.

Es ist zur Beurteilung der Ergebnisse wichtig, die Größe solcher Effekte in erster Annäherung abschätzen zu können. Zwischen der Konzentration einer Gelatinelösung und ihrer Eigentrübung besteht folgender Zusammenhang. Er ergibt sich aus Messungen an 4 verschiedenen Gelatinen mit dem Zeiß-Nephelometer:

Konzentration der Gelatinelösung in % G/V	Trübung im Zeiss-Nephelometer (Rel. Einheiten)
0,05	4— 5
0,25	12—17
1,00	40—65

Die angeführten Gelatinekonzentrationen entsprechen Verdünnungen auf 1/200 bzw. 1/40 bzw. 1/10 der Anfangskonzentration von 10%.

Die mit dem Photozellen-Trübungsmesser ermittelte Beziehung zwischen Gelatinekonzentration und der zugehörigen Eigentrübung ist folgende:

Konzentration der Gelatinelösung in % G/V	Trübung Photozellen-Trübungsmesser (Rel. Einheiten)
2,0	20
10,0	82

Einer Gelatinekonzentration von $\frac{10}{30} = 0{,}33\,\%$ G/V dürften hier schätzungsweise etwa 5 rel. Trübungseinheiten entsprechen.

3. Die Auswertung der Meßergebnisse. Die graphische Darstellung. (Darstellung in der Ebene.)

Der Zusammenstellung der gewonnenen Meßwerte ist besondere Beachtung zu schenken. Es handelt sich darum, 50—100 Meßwerte mit einem Blick erfassen zu können. Die Aufzeichnung der Meßwerte in Tabellenform kann dieser Anforderung nicht genügen. Dagegen ist die graphische Darstellung sehr vorteilhaft. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit muß Vorsorge dafür getroffen werden, daß sich die Kurven nicht überschneiden. Aus diesem Grunde wurde die Trü-

bung in Abhängigkeit von der Gelatinekonzentration der Standardprüfemulsionen aufgetragen.

Die Gelatinekonzentration in den Prüfemulsionen ändert sich in den Grenzen zwischen 0,5 und 10%, in besonderen Fällen zwischen 0,1 und 10%. Die Trübungswerte liegen normalerweise zwischen 10 und 1000 relativen Einheiten. Die Trübungsmessungen erstrecken sich über 32 Minuten, in Ausnahmefällen sogar über 64 Minuten Reifdauer.

Als Maßstab für die Ordinate des Koordinatensystems wird der Logarithmus der Trübung gewählt, als Maßstab der Abszisse der Logarithmus der Gelatinekonzentrationen der diversen Prüfemulsionen. Bei Änderung der Konzentration der Meßlösungen ändern sich bei dieser Darstellungsmethode zwar die absoluten Trübungswerte, nicht aber die Kurvenform.

Bei der graphischen Darstellung in der Ebene richtet sich die Anzahl der Kurven nach der Anzahl der Probeentnahmen während der Reifung. Jede Kurve entspricht einer bestimmten Reifungsdauer.

Die räumliche Darstellung.

Besonders anschaulich werden die Unterschiede diverser Gelatinen durch die dreidimensionale Darstellung der Messungen wiedergegeben. Tragen wir in Richtung der X-Achse den Logarithmus der Gelatinekonzentration in der Prüfemulsion, auf der Y-Achse den Logarithmus der gemessenen Trübungswerte und auf der Z-Achse den Logarithmus der Reifungszeit auf, so gelangen wir zu der jeder Gelatine zugeordneten Trübungsfläche. Nach den bisherigen Erfahrungen ist die Trübungsfläche ein charakteristisches Merkmal der Gelatine.

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß auf der Trübungsfläche nicht die Werte der relativen Trübungen selbst liegen, sondern deren Logarithmen.

Erfahren die Konzentrationen aller Meßlösungen eine Änderung im gleichen Sinne, so wird sich dadurch die Form der Fläche nicht ändern, wohl aber ihre Lage zur Ebene XZ.

Die gewählte Form der Reihenuntersuchung und die Art der Darstellung der Ergebnisse gestatten die gleichzeitige Erfassung großer Meßbereiche.

IV. Ergebnisse.

A) Die Gelatine-Standard-Prüfung.

0. Die Verfahrenstechnik.

Aus einer sehr großen Zahl von Vorversuchen wurden solche Prüfbedingungen ausgewählt, die das unterschiedliche Verhalten von Emulsionsgelatinen während der physikalischen Reifung besonders prägnant erkennen lassen.

Die Prüfemulsionen werden nach folgendem bewährten Rezept hergestellt:

I. Wasser dest.	(120—a) g
Gelatine	a g
*Chlorid (Stammlösung)	10 cm³
II. 0,1 n $AgNO_3$	20 cm³

Die *Chloridstammlösung hat folgende Zusammensetzung:

Wasser dest. bis 1000 cm³
NaCl . . . . . 35 g
$CdCl_2+2H_2O$ . . . 12 g

Es werden nach dieser Vorschrift 8 Ansätze mit der gleichen Gelatine ausgeführt. Sie unterscheiden sich lediglich in dem Wert für a, der sich zwischen 0,75 und 15 bewegt.

Die Chloridstammlösung enthält gegenüber derjenigen Steigmanns die 10fache Menge Cadmiumchlorid, jedoch keine Schwefelsäure.

Den Einzelansätzen der Standardprüfung liegen folgende Voraussetzungen zugrunde.

Standard-Prüfemulsion.

Emulsions-Ansatz	150 cm³
Temp. Wasserbad	77° ± 0,5° C
Misch- und Reifungstechnik.	
Rascher Einguß von II in I.	I = 130 cm³, II = 20 cm³
Reifungsdauer	1—32 Min.
Es sind enthalten	im Liter Emulsion
Gelatine	a g
NaCl, $CdCl_2$	47,2 milliaeq.
$AgNO_3$	13,3 milliaeq.
Chloridüberschuß	33,9 milliaeq.
Es ist a = 5, 10 usw.	100.

In der Silberchloridgelatine-Emulsion zur Hemmungsprüfung nach Steigmann liegen etwas andere Verhältnisse vor:

Emulsion nach Steigmann.

Emulsions-Ansatz	15 cm³
Temp. Wasserbad	variabel
Es sind enthalten	im Liter Emulsion
Gelatine	61 g
NaCl, $CdCl_2$	40,6 milliaeq.
$AgNO_3$	26,7 milliaeq.
Chloridüberschuß	13,9 milliaeq.

Außerdem enthält die Steigmannsche Emulsion noch 13,3 milliaeq. H_2SO_4/Liter.

Verhältnis der Chloride von Natrium und Cadmium in der Chlorid-Stammlösung:

	Aequivalente Na : Cd
Standard-Prüfung	5,45 : 1
Steigmann	57 : 1

Die Gelatinechloridlösungen I befinden sich in Weithals-Erlenmeyern von übereinstimmender Gefäßform und je 300 cm³ Inhalt. Die Silbernitratlösungen II werden in Erlenmeyer von je 50 cm³ Inhalt einpipettiert.

Die Temperatur der beiden Teillösungen I und II der Prüfemulsionen wird vor Beginn der Fällung im Wasserbad von 77° C ± 0,5° eingestellt.

Die Prüfemulsionen werden durch rasche Zugabe der Silbernitratlösung II zur Gelatinechloridlösung I erhalten. Die Silberchloridbildung findet im gleichen Wasserbad von 77° ± 0,5° C statt. Alle Ansätze werden während 32 Minuten bei derselben Temperatur gereift.

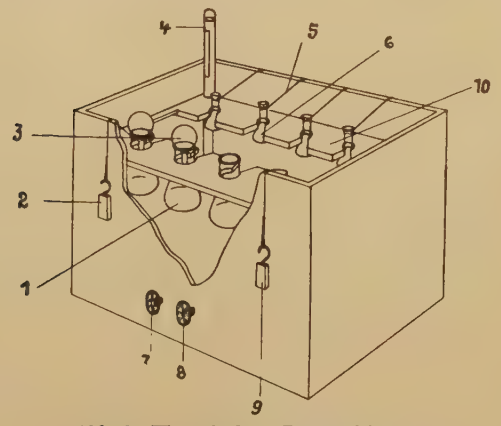


Abb. 3. Wasserbad für Prüfemulsionen.
1 Erlenmeyer = Reaktionsgefäß für Prüfemulsion
2 Bleigewicht
3 Rundkölbchen (Verschluß)
4 Thermometer
5 Schnur mit Schlinge
6 Erlenmeyer für Silbernitratlösung II
7 Heißwasseranschluß
8 Kaltwasseranschluß
9 Bleigewicht
10 Holzrahmen zum Festklemmen der Glasgefäße.

Das Wasserbad (Fig. 3) besitzt einen Heißwasser- und einen Kaltwasseranschluß, Überlauf und Ablauf, sowie elektrische Heizelemente zur Konstanthaltung der Wasserbadtemperatur. Ein Quecksilberthermometer zeigt die Wasserbadtemperatur an. Auf der Wasseroberfläche schwimmt ein Holzrahmen mit Einschnitten, welche die Reaktionsgefäße im Wasserbad in der gewünschten Stellung halten. Der Rahmen gewährleistet das gleichmäßige Eintauchen aller Glaskolben. Um unnötige Wärmeverluste in den Weithals-Erlenmeyern und zugleich das Austreten von Wasserdampf zu vermeiden, werden die Glasgefäße mit umgekehrten, kleinen Rundkölbchen zugedeckt. Dieser Verschluß hat sich gut bewährt. Das Wasserbad faßt gleichzeitig 4 Emulsionsansätze. Eine 8teilige Reihenuntersuchung wird daher in zwei unmittelbar aufeinander folgenden Serien durchgeführt. Es hat sich als richtig erwiesen, gleichzeitig je 4 nicht aufeinander folgende Einzelansätze zu prüfen (also Nr. 1, 3, 5 und 7 und hierauf 2, 4, 5 und 8). Jede der beiden Serien dient gleichzeitig als Kontrolle für den normalen Ablauf der Prüfung: denn die Werte beider Serien müssen sich funktionsgemäß ergänzen.

Zur Beurteilung des Reifungszustandes werden jeder Prüfemulsion 1, 2, 4, 8, 16 und 32 Minuten nach erfolgter Mischung je eine Emulsionsprobe entnommen und in einer Vorlage von kaltem, destilliertem Wasser verdünnt. Durch den raschen und beträchtlichen Temperaturabfall wird die Reifung augenblicklich unterbrochen.

Es ist darauf zu achten, daß sowohl im Zeitpunkt der Emulsionierung, als auch vor jeder Probeentnahme die Reaktionsgefäße — zur Verhinderung einer eventuellen Entmischung der Emulsion durch Sedimentation — kräftig umgerührt werden. Bei Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmaßnahmen können Abweichungen von den Sollwerten in Erscheinung treten. Um die vorgeschriebene Reifungsdauer möglichst exakt einhalten zu können, ist es bei kurzen Reifzeiten notwendig, daß mit der Emulsionsentnahme bereits ca. 10 Sekunden vor Ablauf der Frist begonnen wird. Der Einlauf der heißen Emulsion aus der Pipette in das kalte Wasser

Schema der Fällung und Probeentnahmen

Zeit (min.)	Emulsion Nr.: 1 (2)	3 (4)	5 (6)	7 (8)	Zeit (min.)	Emulsion Nr.: 1 (2)	3 (4)	5 (6)	7 (8)
*0	*F*	—	—	—	25	—	—	—	—
1	x	—	—	—	26	—	—	x	—
2	x	—	—	—	27	—	—	—	—
3	—	—	—	—	28	—	—	—	—
4	x	—	—	—	29	—	—	—	—
*5	—	*F*	—	—	30	—	—	—	—
6	—	x	—	—	31	—	—	—	x
7	—	x	—	—	32	x	—	—	—
8	x	—	—	—	33	—	—	—	—
9	—	x	—	—	34	—	—	—	—
*10	—	—	*F*	—	35	—	—	—	—
11	—	—	x	—	36	—	—	—	—
12	—	—	x	—	37	—	x	—	—
13	—	x	—	—	38	—	—	—	—
14	—	—	x	—	39	—	—	—	—
*15	—	—	—	*F*	40	—	—	—	—
!! 16	x	—	—	x	41	—	—	—	—
17	—	—	—	x	42	—	—	x	—
18	—	—	x	—	43	—	—	—	—
19	—	—	—	x	44	—	—	—	—
20	—	—	—	—	45	—	—	—	—
21	—	x	—	—	46	—	—	—	—
22	—	—	—	—	47	—	—	—	x
23	—	—	—	x					
24	—	—	—	—					

Konzentration der Meßlösung: 1/30.
Wasser 145 cm³, Prüfemulsion 5 cm³.
Es bedeuten: *F* Fällung, x Probeentnahme.

kann dann zur festgelegten Zeit erfolgen. Die verdünnte Suspension (1/30 der ursprünglichen Konzentration zur Messung mit dem Photozellengerät, 1/200 der ursprünglichen Konzentration zur Messung mit dem Zeiß-Nephelometer) dient zur Messung der Trübung.

Wegen der raschen Trübungszunahme im Verlauf der Reifung ist es unerläßlich, sämtliche Operationen mit peinlicher Exaktheit vorzunehmen.

Die „Fällungen" und Probeentnahmen von je 4 Prüfemulsionen werden zweckmäßig nach vorstehendem Schema ausgeführt. (Siehe Tabelle auf S. 116).

Im Verlaufe von mehr als 2 Jahren wurden alle eingegangenen Gelatinemuster mit Hilfe der Standard-Methode im Laboratorium geprüft. (Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Methode nur zur Feststellung des Verhaltens der Gelatine im Emulsionsprozeß, nicht aber zur Unterscheidung der Gelatine hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften dient.) Die gewonnenen Ergebnisse wurden stets miteinander verglichen. In den meisten Fällen wurden die Gelatinemuster auch praktisch auf ihre Eignung für bestimmte Emulsionsrezepte in der Fabrikation geprüft. Die Ähnlichkeit verschiedener Gelatinen kommt in ihren Kurvenbildern zum Ausdruck. Die Praxis hat gezeigt, daß die Auswahl von geeigneten Ersatzgelatinen nach dem beschriebenen Prinzip, gegenüber älteren Methoden, wesentliche Vorteile bietet.

Die Erfahrungen der Emulsionspraxis werden durch die laboratoriumsmäßigen Befunde wertvoll ergänzt.

1. Ungemischte Gelatinen.

Konzentration 0,5—10% G/V (Tafel 1).

Werden die aus der Standard-Prüfung der Gelatinen resultierenden graphischen Darstellungen* miteinander verglichen, so fällt die überraschende Mannigfaltigkeit der Kurvenbilder auf. Die Unterschiede rühren ausschließlich von der Verschiedenheit der Gelatinen her, denn alle übrigen Voraussetzungen der Emulsionsherstellung sind dieselben geblieben. Wären 2 Gelatinen völlig gleichwertig, so müßte auch die Standard-Prüfung völlig übereinstimmende Kurvenbilder liefern.

Es wurden die Zusammenhänge zwischen den sich aus der Prüfung ergebenden Kurvenbildern und dem Verhalten derselben Gelatinen in der Emulsionspraxis in 2 Richtungen studiert. Einerseits wurde versucht, die Gelatinen im Hinblick auf die Ähnlichkeit der Kurvenbilder in Gruppen zusammenzufassen und hierauf alle Gelatinen einer solchen Gruppe praktisch zu prüfen. Andererseits wurden Gelatinen, die sich in bezug auf ihr Verhalten in der Emulsionspraxis als ähnlich oder gleichwertig erwiesen, auf ihre Zugehörigkeit zu den Gruppen der Standard-Prüfung untersucht.

Die Vergleiche führten zu interessanten Feststellungen. Aus der großen Zahl von Prüfungen wurden 12 Beispiele herausgegriffen, die den verschiedenen Gelatinegruppen angehören. Trotz der großen Verschiedenheit der Kurvenbilder fällt es nicht schwer, gewisse, auf mehreren Blättern sich wiederholende Eigenheiten der Gelatinen zu erkennen. Am meisten fällt der ähnliche Kurvenverlauf in den Blättern K 1941 i, N 1195 und DGF 7100 S auf.

K 1941 i ist eine „fast inerte" Koepff-Gelatine für extraharte Gaslichtemulsionen. Die Feiglsche Jodazidreaktion ist positiv und zeigt einen kleinen Gehalt an Reifungskörpern (labilem Schwefel) an.

N 1195 ist eine völlig inerte Nelson-Gelatine, die als Schutzschichtgelatine dienen kann, die sich aber auch zur Herstellung von harten Silberchloridemulsionen eigenen soll.

DGF 7100 S ist eine Emulsionsschutzschichtgelatine der deutschen Gelatinefabriken in Schweinfurt und hat sich ebenfalls als völlig inert erwiesen.

Diesen 3 Gelatinen am ähnlichsten scheinen R 9120 und DGF 6780. Auch diese beiden Gelatinen geben einen negativen Befund bei Prüfung auf labilen Schwefel mit Hilfe der Feiglschen Probe.

R 9120 zeigt den regelmäßigsten Trübungsverlauf, der bisher beobachtet wurde. Charakteristisch ist der horizontale, gerade Verlauf bei 1 Minute und der sanfte Abfall der Trübung bei 32 Minuten Reifung. Die gemessenen Werte liegen auch hier, in großer Annäherung, auf einer Geraden. R 9120 ist die letzte aller untersuchten Gelatinen und total inert. Es ist eine isoelektrische, chemisch reine, entmineralisierte Rousselot-Gelatine, die von der Herstellerfirma für wissenschaftliche Untersuchungen im Laboratorium zur Verfügung gestellt worden ist.

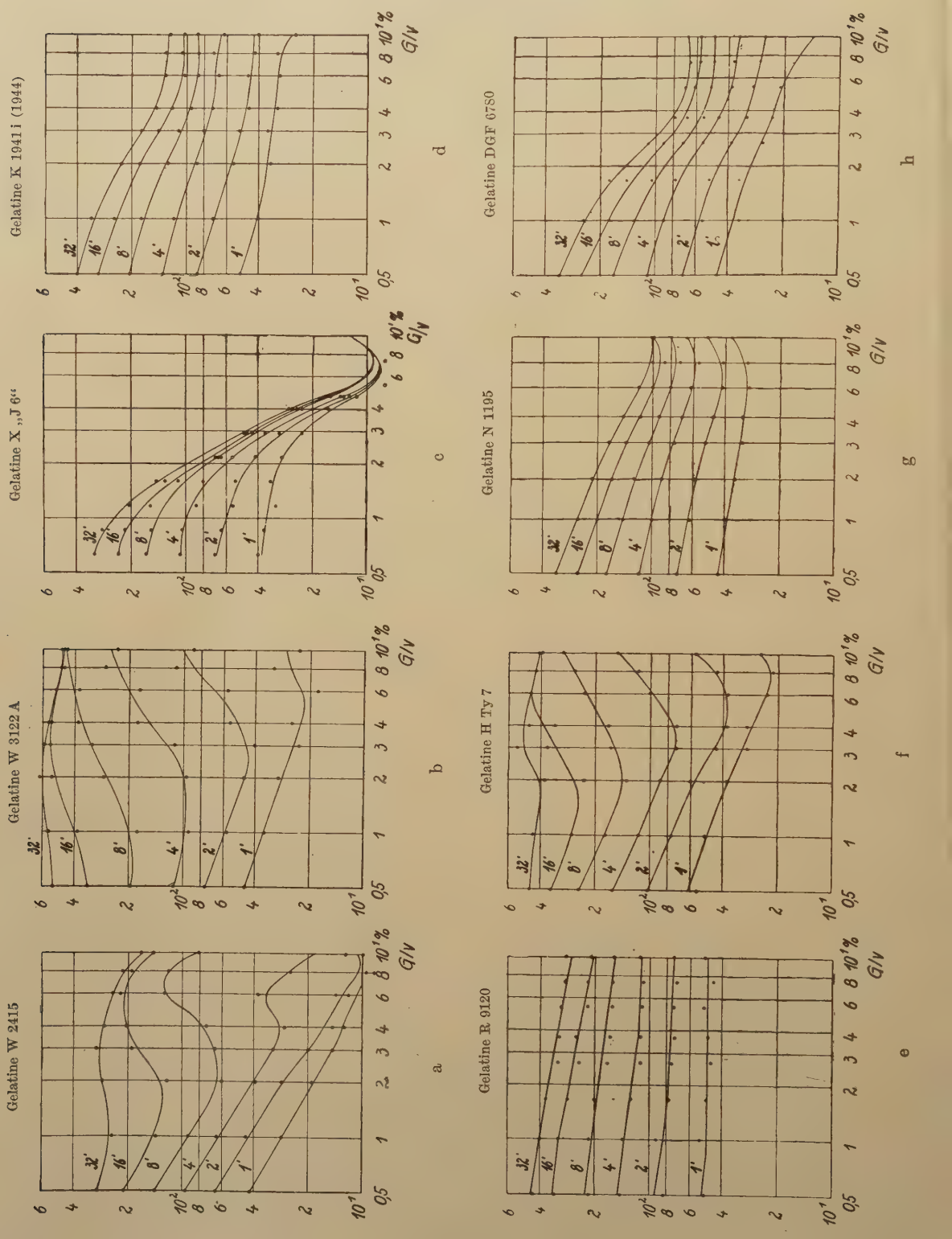
DGF 6780 ist eine Stopgelatine (Deutsche Gelatinefabriken, Schweinfurt). Die Reifungskörperprobe (Feigl) ist negativ. Auffallend ist der starke Abfall der Kurve 32'. Die Einschnürung der Trübungskurven bei hoher Gelatinekonzentration ist charakteristisch für „stark gehemmte" Gelatinen.

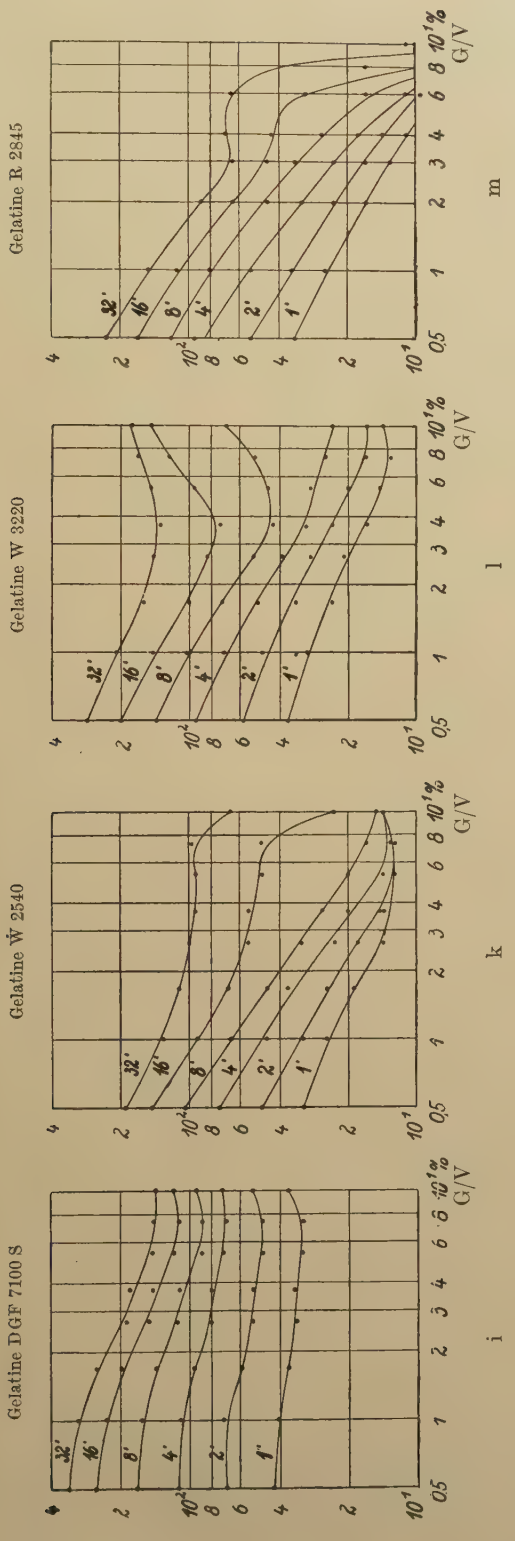
* Die beiliegenden Figuren der Standard-Prüfung stammen aus Messungen mit dem Photozellen-Trübungsmesser.

Tafel I

Gelatine-Standard-Prüfung

Ungemischte Gelatinen (Konzentration 0,5—10% G/V)





Die Gelatine X „J 6" zeigt eine bis heute nur zweimal beobachtete Kurvenschar. Es handelt sich bei diesem Gelatinetyp um eine äußerst stark gehemmte Gelatine mit positiver Jodazidreaktion (mittlerem Gehalt an labilem Schwefel). Die Gelatine konnte auf Grund der Standard-Prüfung als Rousselot-Gelatine identifiziert werden. Der Gelatinetyp findet Verwendung für ultraharte Gaslichtemulsionen.

W 3122A zeigt einen ganz andersartigen Trübungsverlauf. Während bei kurzer Reifungsdauer (1 Minute) die Trübung von links nach rechts — für 0,5—6% Gelatine — erwartungsgemäß abfällt, steigt sie beispielsweise bei 8 Minuten Reifung für 1—10% Gelatine eindeutig an! Die Feststellung dieser Tatsache (Ende 1944) gab den Anstoß zur Durchführung der vorliegenden Gelatineuntersuchungen. W 3122A zeigt, daß bei gewissen Gelatinetypen die Trübung — als Folge der physikalischen Reifung — bei hohen Gelatinekonzentrationen rascher zunimmt, als bei kleinen. Das Kurvenbild sagt weiter aus, daß bei einer Gelatinekonzentration von 10% die Reifung schon nach 8 Minuten einen Grenzzustand ereicht hat, während bei der Konzentration 0,5% die Reifung bei 32 Minuten scheinbar noch nicht beendet ist. Die Minima der Trübungskurven liegen auf einer Geraden. Diese Gesetzmäßigkeit wird sich noch bei einer ganzen Reihe anderer Gelatinen bestätigen. W 3122A ist der typische Vertreter einer hochaktiven, wenig gehemmten Emulsionsgelatine der Gelatinefabrik Winterthur. DieJodazidreaktion ergibt ziemlich hohen Gehalt an Reifungskörpern. H Ty7 hat viel Ähnlichkeit mit W 3122A. Auch sie läßt einen ziemlich hohen Gehalt an labilem Schwefel nachweisen und ist relativ wenig gehemmt, doch eindeutig mehr als W 3122A. H Ty7 ist ein Erzeugnis der Firma Hasselt & Vilvorde.

Sehr reich an Reifungskörpern und mittelgehemmt ist Gelatine W 2415. Es ist wiederum ein typischer Vertreter von Winterthurer Gelatine. W 2415 eignet sich als Zusatzgelatine für hochempfindliche Emulsionen und wird mit Vorteil vor dem Waschen zugegeben. W 2415 zeigt gegenüber den übrigen 11 Beispielen eine Eigenart, die in dem nochmaligen, steilen Abfall der Kurve bei 6—8% Gelatine zum Ausdruck kommt. Auch bei W 2415 liegen die zusammengehörigen Trübungsminima auf einer Geraden.

Die Gelatine W 2415 wurde auch hinsichtlich ihres Verhaltens bei Abweichung von der Standard-Prüfung untersucht. Die Ergebnisse folgen an anderer Stelle (vgl. B, 1.).

W 3220 wurde als „ähnlich W 2540" bemustert. Die Kurvenbilder sind deutlich ver-

schieden. Auch die praktische Emulsionsprobe ergibt keine Übereinstimmung. Das genannte Beispiel mag zeigen, daß die Verschiedenheit von Gelatinen nach dem neuen Prüfverfahren eindeutig zum Ausdruck gebracht werden kann. W 2540 ist sehr reich an Reifungskörpern und stark gehemmt. W 3220 hat bei scheinbar etwas geringerem Sensibilisatorengehalt auch eine geringere Hemmung als W 2540.

Das verschiedene Verhalten bei der Prüfung einer Gelatine schließt eine genügende oder völlige Übereinstimmung unter anderen Voraussetzungen nicht aus. Es ist daher durchaus möglich, daß 2 Gelatinen in ihren Eigenschaften als verschieden erkannt werden, daß sie sich unter bestimmten Bedingungen jedoch zu ersetzen vermögen: die Praxis kennt viele Beispiele hierfür.

R 2845 (Rousselot) ist nur laboratoriumsmäßig untersucht worden. Nachdem Kurvenbild zu beurteilen nähert sie sich dem Typ W 2540. R 2845 scheint, bei ähnlicher Intensität der Jodazidreaktion, wesentlich stärker gehemmt als W 2540.

In den 12 Kurvenblättern sind die aufgetragenen Trübungswerte bei kurzer Reifungsdauer und hoher Gelatinekonzentration noch um den Wert der Gelatineeigentrübung zu vermindern. Eine Korrektur von 5 relativen Einheiten pro 100 g Gelatine im Liter dürfte den wahren Verhältnissen genügend Rechnung tragen.

Bei der vergleichsweisen Betrachtung der 12 Kurvenblätter fällt auf, daß — in Richtung der kleinen Gelatinekonzentrationen — die Abstände der Trübungskurven sich mehr und mehr ausgleichen.

Es wird der Eindruck erweckt, daß die Kurven in diesem Meßgebiet einen aequidistanten Verlauf anzunehmen bestrebt seien. Es ist einleuchtend, daß sich die Trübung mit zunehmender Reifungsdauer einem Endwert nähern muß, da das der Reifung unterworfene Silberchlorid nicht einer unbegrenzten Dispersitätsänderung unterworfen sein kann. Aus diesem Grunde nähern sich die Trübungskurven bei längerer Reifungsdauer.

2. Ungemischte Gelatinen.

Konzentration 0,1—1% G/V. (Tafel 2).

Es schien wünschenswert, das Meßgebiet der Standard-Prüfung in Richtung der kleineren Gelatinekonzentrationen auszudehnen.

Die Standard-Prüfung wurde daher — in 5 Fällen — für kleinere Werte von a (entsprechend 0,1—1% Gelatinekonzentration) durchgeführt (vgl. S. 115). Es wurden solche Gelatinen für die Messung herangezogen, die sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften besonders stark unterscheiden. Die Wahl fiel auf die Gelatinen W 2415, W 3122A, X „J 6", K 1941i und R 9120. Letztere Gelatine als Grenztyp (total inert, isoelektrisch).

Die erhaltenen Kurvenbilder zeigen, daß die Unterscheidung der Gelatinen im Meßgebiet der kleinen Gelatinekonzentrationen kaum möglich ist; es fehlt an charakteristischen Unterscheidungsmerkmalen: Die Kurvenbilder nähern sich äußerlich denjenigen inerter Gelatinen im normalen Konzentrationsgebiet von 0,5—10% Gelatine. Dagegen zeigen diese Messungen, daß die mit den verschiedenen Gelatinen bei 0,1% erhaltenen absoluten Trübungen in allen 5 Fällen nicht mehr als ± 10% von einem Mittelwert abweichen. Das heißt, daß bei sehr kleiner Gelatinekonzentration der Einfluß aller Gelatinen auf die physikalische Reifung praktisch derselbe ist. (Die Betrachtungen gelten selbstverständlich immer nur für die gleichen Voraussetzungen, im vorliegenden Falle also für die Versuchsbedingungen der — nach kleinen Konzentrationen ausgedehnten — Standard-Prüfung.)

Der zeitliche Verlauf der Trübungsänderung (Tafel 3).

Bei der graphischen Darstellung der Trübung in Abhängigkeit von der Gelatinekonzentration geben die senkrecht übereinander liegenden Kurvenpunkte den zeitlichen Verlauf der Trübungsänderung für eine gegebene Gelatinekonzentration wieder.

Bringt man die Trübung in Abhängigkeit von der Reifungsdauer für verschiedene Gelatinekonzentrationen (Gelatine W 2415 — Konzentration 0,1—10% G/V) graphisch zur Darstellung, so ergibt sich eine interessante Regelmäßigkeit:

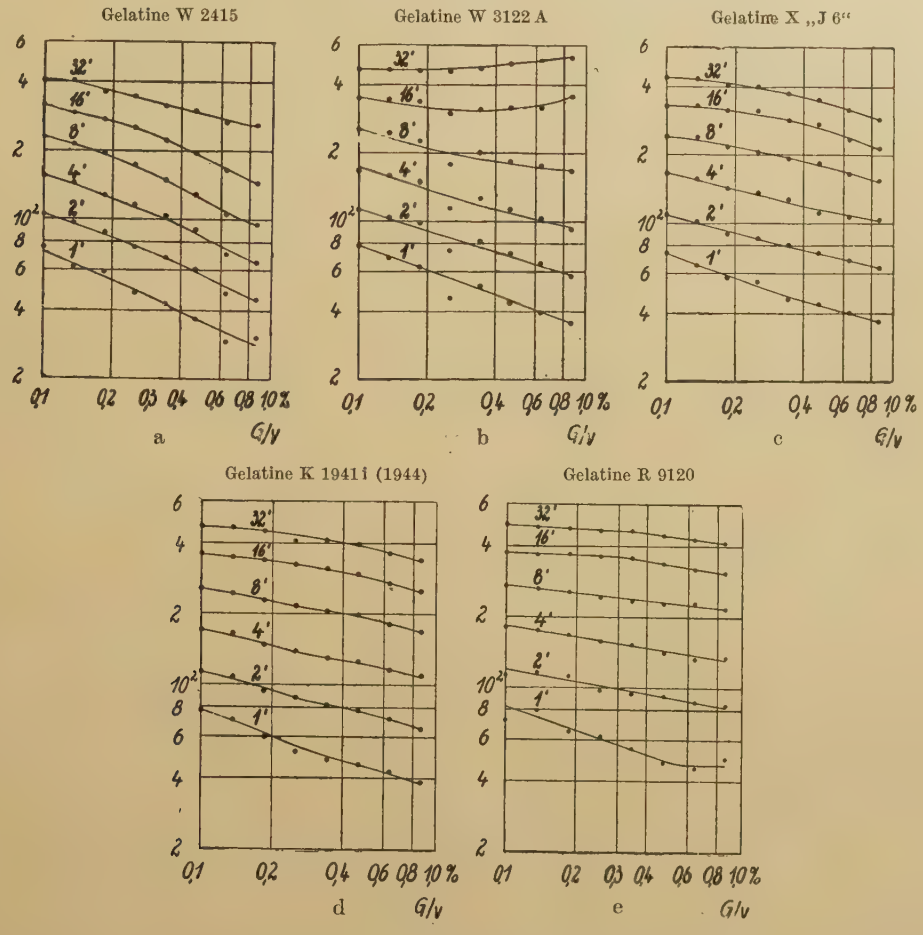
Für kleine Gelatinekonzentrationen nimmt der Logarithmus der Trübung proportional dem Logarithmus der Reifungsdauer zu (vgl. S. 123). Je höher die Gelatinekonzentration ansteigt, desto früher setzt eine Beschleunigung der physikalischen Reifung ein: während für die Konzentration 2% die Beschleunigung sich erst bei 8 Minuten Reifung einstellt, ist sie bei 4% schon nach 2 Minuten Reifung zu beobachten. Besonders auffällig ist die Tatsache, daß die Trübungskurven vor und nach Einsetzen der Beschleunigung für alle Gelatinekonzentrationen mehr oder weniger geradlinigen Verlauf zeigen, aber außerdem annähernd gleichgerichtet sind.

Aus dem Kurvenbild der Gelatine W 2415 läßt sich ersehen, aus welchem Grunde bei

Tafel II

Gelatine-Standard-Prüfung

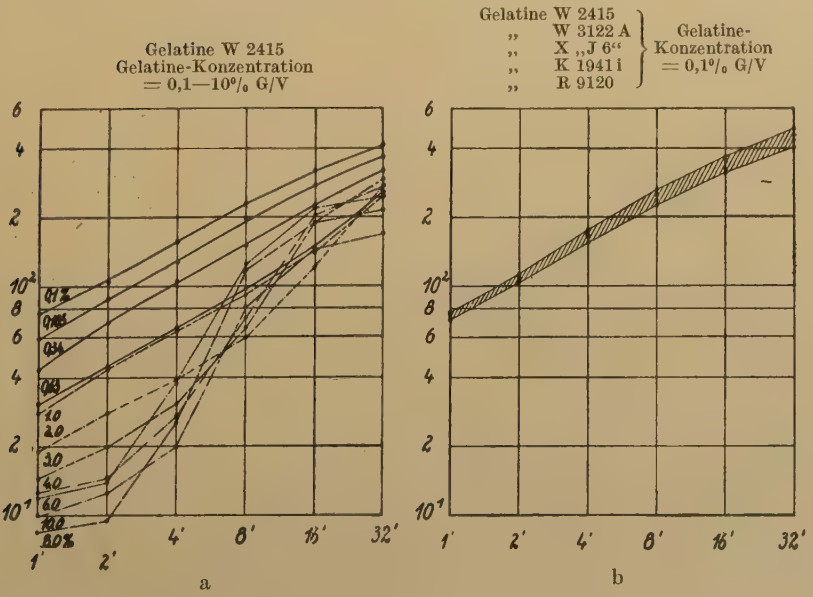
Ungemischte Gelatinen (Konzentration 0,1—1% G/V)

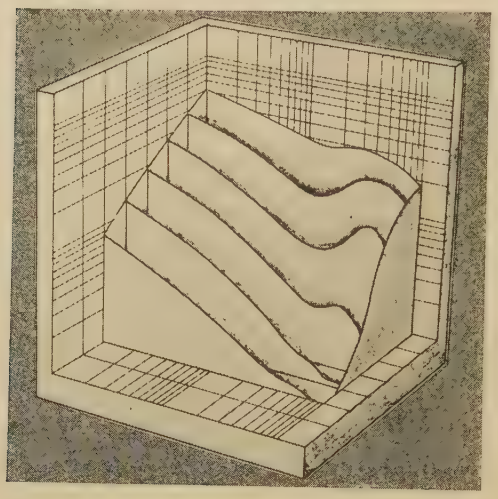


Tafel III

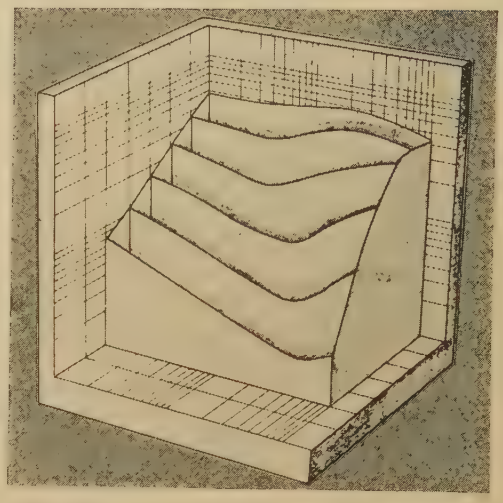
Gelatine-Standard-Prüfung

Der zeitliche Verlauf der Trübungsänderung

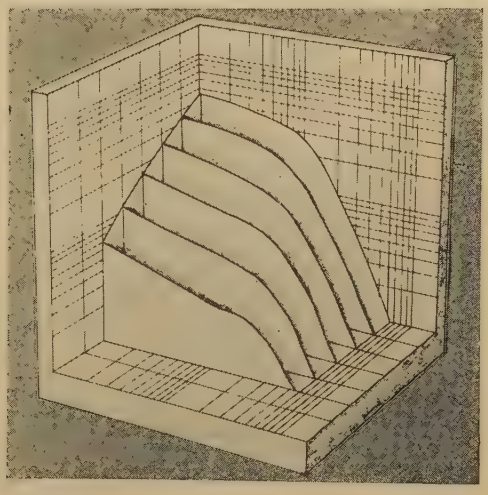




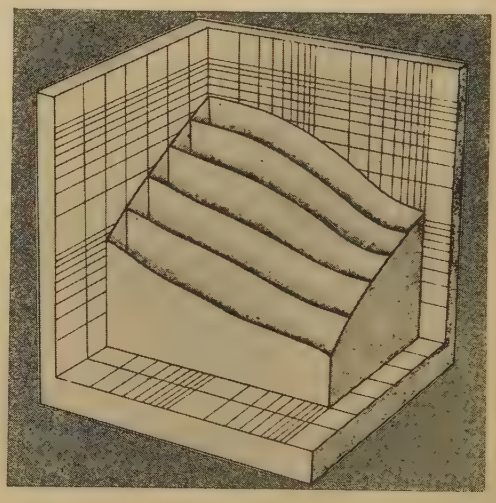
W 2415 a



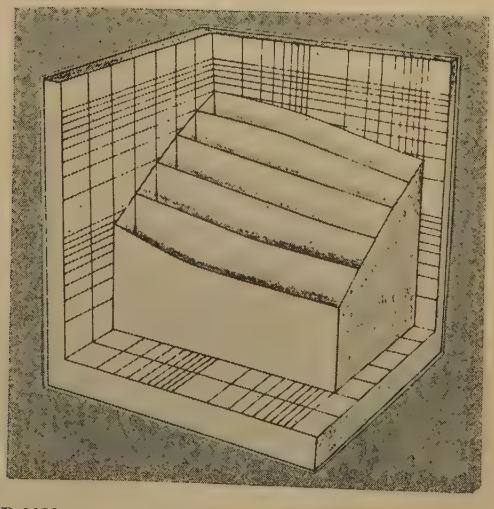
W 3122 A b



X „J 6“ c



K 1941i d



R 9120 e

Tafel IV

Raummodelle
photographischer Gelatinen
(Darstellung der Trübungsflächen)

der graphischen Darstellung der Prüfergebnisse im allgemeinen die relative Trübung in Abhängigkeit von der Gelatinekonzentration der Prüfemulsionen aufgezeichnet wurde, und nicht — wie zu erwarten wäre — in Abhängigkeit von der Reifungsdauer. Würde nämlich die Trübung als Funktion der Reifungsdauer dargestellt, so müßten sich die Kurven beim Auftreten von Minima überschneiden. Dabei würden aber die Kurvenbilder erheblich an Übersichtlichkeit einbüßen.

Aus den graphischen Darstellungen der bisherigen Meßergebnisse lassen sich folgende, — beschränkt gültige — Regeln für das Meßgebiet der Standard-Prüfung ableiten:

Abhängigkeit der Trübung von der Gelatinekonzentration.

Bei kurzer Reifung — etwa unmittelbar nach der Fällung — nimmt die Trübung T mit zunehmender Gelatinekonzentration C linear ab. In vielen Fällen gilt über einen relativ großen Konzentrationsbereich hinweg die angenäherte Beziehung:

$$\frac{\text{Log } T_{C_2} - \text{Log } T_{C_1}}{\text{Log } C_2 - \text{Log } C_1} = k$$

Es bedeuten: C Gelatinekonzentration,
T_C Trübung für die Gelatinekonzentration C,
k Konstante.

Der Wert für k ist gelatineabhängig.

Die Beziehung hat hauptsächlich für schwach gehemmte Gelatinen Gültigkeit. Gehemmte Gelatinen stören diese Gesetzmäßigkeit.

Abhängigkeit der Trübung von der Reifungsdauer.

Bei kleiner Gelatinekonzentration und nicht zu ausgedehnter Reifung — etwa 1—8 Minuten Reifungsdauer — gilt die Beziehung:

$$\frac{\text{Log } T_{R_2} - \text{Log } T_{R_1}}{\text{Log } R_2 - \text{Log } R_1} = k'$$

Es bedeuten: R Reifungsdauer,
T_R Trübung für die zugehörige Reifungsdauer R,
k' Konstante.

Für die Gelatinekonzentration 0,1% errechnet sich der Wert der Konstanten k' aus den Meßergebnissen:

$$k' = 0{,}57_5 \pm 10\%$$

k' genügt den Gelatinen W 2415, W 3122A X „J6", K 1941i und R 9120 (Reifung 1—8 Minuten).

Die Bildung der Trübungsminima.

Der Wiederanstieg der Trübungskurven in der Richtung der kleineren nach den größeren Gelatinekonzentrationen hat seine Ursache in der Anwesenheit von Reifungskörpern! Die typischen Einbuchtungen der Kurven, die in solchen Fällen entstehen, konnten bis jetzt nur bei den Gelatinen beobachtet werden, in denen labiler Schwefel durch die Feiglsche Jodazidreaktion nachweisbar war (W 3122A, H Ty7, W 2415, W 3220). Zwei weitere Beispiele (W 2540 und R 2845) zeigen eigenartige „Auswüchse" in den Trübungskurven, die ebenfalls der Anwesenheit von Reifungskörpern zugeschrieben werden müssen. Der Wiederanstieg der Trübungskurve von links nach rechts wird bei diesen beiden Gelatinen durch die gleichzeitige Gegenwart von reifungshemmenden Körpern gestört. Die Ansätze zur Bildung des charakteristischen Trübungsminimums sind jedoch in beiden Fällen erhalten geblieben. Die Gelatine X „J6" zeigt — wie bereits oben bemerkt — ein von den übrigen Gelatinen völlig abweichendes Verhalten. Der Tiefstpunkt der Trübungskurve bei ca. 7% Gelatine scheint kein Merkmal für sensibilisatorenhaltige Gelatine zu sein, um so mehr als hier bei den Trübungswerten in der rechten unteren Ecke des Blattes die Eigentrübung der Gelatine noch in Abzug gebracht werden muß. Der steile Trübungsabfall von links nach rechts ist auf den außergewöhnlich starken Hemmungsgrad zurückzuführen.

Die „fast inerte" Gelatine K 1941i, die nachweisbar kleine Mengen von Reifungskörpern enthält, läßt die Anwesenheit dieser Reifungskörper — zunächst — nicht aus dem Kurvenbild erkennen. Es scheint indessen möglich, daß bei Ausdehnung der Reifung auf 64 bis eventuell 128 Minuten auch hier die Entstehung eines Trübungsminimums als charakteristisches Merkmal für die Anwesenheit von Reifungskörpern zu beobachten wäre. Der Nachweis hierfür ist noch zu erbringen.

Darstellung der Trübungsfläche. — Raummodelle photographischer Gelatinen. (Tafel 4).

Die Verschiedenheit der untersuchten Gelatinen, im Hinblick auf den für sie charakteristischen Trübungsverlauf während der physikalischen Reifung, kommt bei der räumlichen Dar-

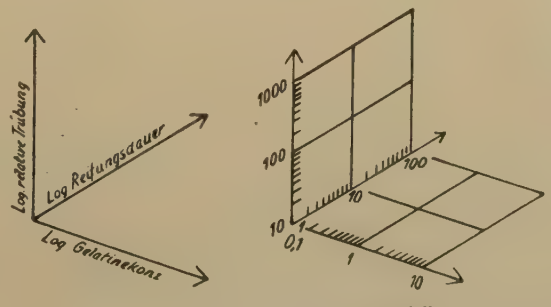


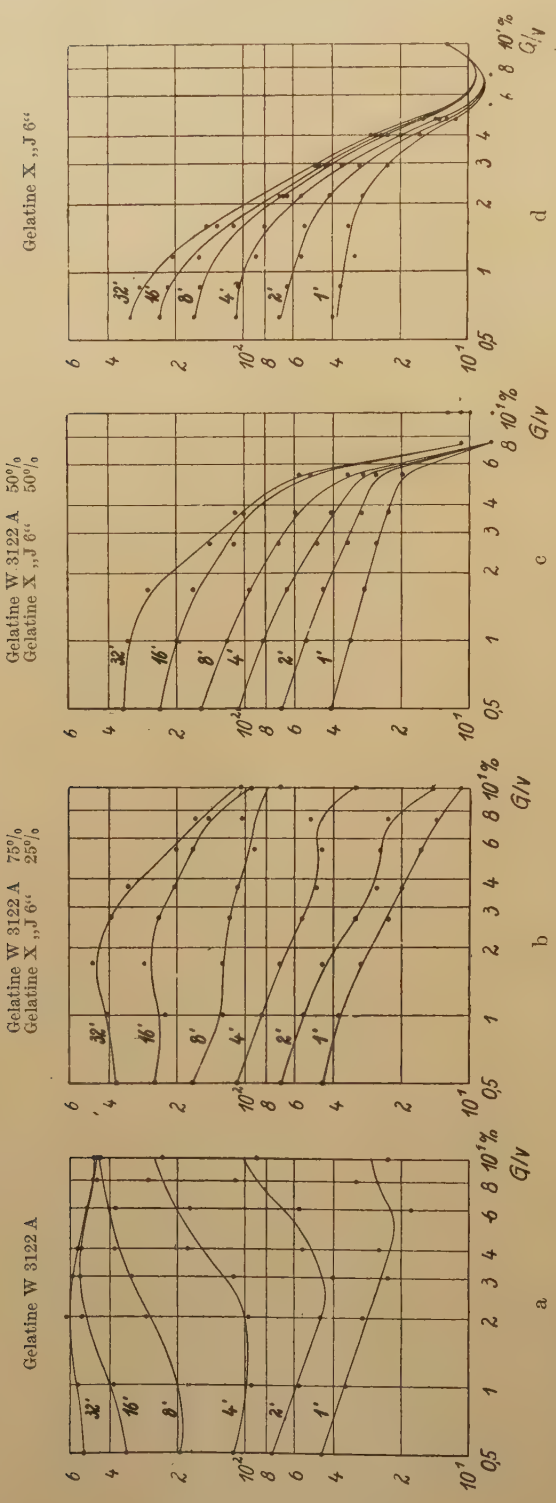
Abb. 4. Koordinaten der Raummodelle.

Tafel V

Gelatine-Standard-Prüfung

Gemischte Gelatinen

(Konzentration 0,5—10% G/V)



stellung der Meßergebnisse besonders prägnant zum Ausdruck.

Denkt man sich die zusammengehörigen Trübungskurven einer vollständigen Meßreihe nicht in der Papierebene liegend, sondern in die Tiefe gestaffelt, so erhält man eine räumliche Vorstellung der Zusammenhänge.

Es wurden nun für insgesamt 5 Gelatinen Raummodelle hergestellt, die die Verschiedenheiten der Gelatine plastisch hervortreten lassen. Der zur Darstellung gekommene Meßbereich umfaßt das Gebiet der Gelatinekonzentration 0,1 bis 10% und der Reifung 1—32 Minuten. Das Modell bringt nur die Trübungen von mehr als 10 relativen Einheiten zur Darstellung (S. 122).

Die im Raum angeordneten Trübungskurven bestimmen die Lage der dazugehörigen Trübungsfläche.

Einteilung der Gelatinen in Gruppen.

Die Standard-Prüfung gestattet die Einordnung der geprüften Gelatinen nach Gruppen. Zu einer Gruppe gehören solche Gelatinen, die übereinstimmende oder ähnliche Kurvenbilder geben. Die Gruppen lassen sich nicht scharf gegeneinander abgrenzen, da alle Übergänge möglich sind.

Vor einer weiteren Teilung in Untergruppen scheint es vorteilhaft, sämtliche Gelatinen in 2 Hauptgruppen zusammenzufassen:

1. die aktiven Gelatinen (mit Reifungskörpern) und

2. die inaktiven Gelatinen (inerte, d. h. ohne Reifungskörper).

Es sei die Eingliederung der aktiven Gelatinen in Untergruppen vorausgenommen. W 3122 A und H Ty 7 gehören derselben Untergruppe an. Sie besitzen hohen Reifungskörpergehalt und sind wenig gehemmt. W 2415 gehört einer anderen Gruppe an, die sehr hohen Reifungskörpergehalt mit mittlerer Hemmung vereint. W 2540 und R 2845 können einer neuen Gruppe zugeteilt werden: sie sind — bei hohem Sensibilisatorengehalt* — stark gehemmt. X „J 6" ist der Vertreter einer weiteren Gruppe: sie ist gekennzeichnet durch mittleren Reifungskörpergehalt und sehr starke Hemmung. W 3220 liegt in ihren Eigenschaften etwa zwischen den Gelatinen W 2415 und W 2540.

Die restlichen 5 Kurvenblätter können der zweiten Hauptgruppe der inaktiven Gelatinen zugewiesen werden. R 9120 gehört als Grenztyp einer besonderen Untergruppe an: sie ist völlig von Reifungskörpern befreit und sehr schwach gehemmt (chemisch rein, entmineralisiert, isoelektrisch). Die Gelatinen DGF 7100 S, N 1195

* Sensibilisatorengehalt = Reifungskörpergehalt.

und DGF 6780 unterscheiden sich von R 9120 durch den — im Sinne der Aufzählung zunehmenden — Hemmungsgrad. DGF 6780 ist demnach am stärksten gehemmt, weshalb sie als Stopgelatine Verwendung findet. Sind die genannten 4 inerten Gelatinen gänzlich reifungskörperfrei, so gehört K 1941i einer anderen Untergruppe an, die sich durch einen kleinen Sensibilisatorengehalt und relativ starke Hemmung von R 9120 distanziert. K 1941i erhält nach Steigmann die Kennzeichnung „fast inert". Sie liegt eigenschaftsmäßig, durch ihren kleinen Sensibilisatorengehalt, zwischen den aktiven und inaktiven Gelatinen.

3. Gemischte Gelatinen:

Konzentration 0,5—10% G/V (Tafel 5).

Die Standard-Prüfung diente bisher dazu, Gelatinen mit gegebenen Eigenschaften untereinander zu vergleichen. Fabrikant und Verbraucher wenden photographische Gelatinen nicht nur als einzelne Typen, sondern in jedem gewünschten Mischverhältnis an. Sie erreichen damit einen Ausgleich in deren Eigenschaften. Die Gelatinemischtechnik ist heute hoch entwickelt. Sie gestattet, mit oft erstaunlicher Regelmäßigkeit, Gelatinen bestimmter Eigenschaften zusammenzustellen, die rein fabrikationsmäßig nicht zu erhalten wären.

Die Gelatine-Standard-Prüfung ermöglicht, die Änderung der Eigenschaften in verschiedenen Mischungsverhältnissen zu überwachen und damit reproduzierbare Gelatinekombinationen für die Zwecke der Emulsionsbereitung sicherzustellen.

Es kann im folgenden gezeigt werden, wie sich die Mischung zweier, sehr verschiedener Gelatinetypen auf den Verlauf der Trübungskurven auswirkt. Eine solche Mischung wurde mit den Gelatinen W 3122A und X „J6" vorgenommen. Die Mischungsverhältnisse betrugen:

Tafel 5	W 3122A	X „J6"
a)	100%	0%
b)	75%	25%
c)	50%	50%
d)	0%	100%

Die Kombination W 3122A 75% + X „J6" 25% liegt hinsichtlich ihres Verhaltens eindeutig zwischen den beiden Ausgangsgelatinen, die charakteristischen Minima des Kurvenbildes W 3122A sind weitgehend ausgeglichen. Die Wirkung der stark gehemmten Gelatine X „J6" ist an dem steilen Abfall der Trübungskurve 32 Minuten (Gelatinekonzentration 3—10%) zu erkennen.

Das Mischungsverhältnis 50% zu 50% trägt vorwiegend den Charakter der Gelatine X „J6". Der Hemmungsgrad erscheint durch die Zugabe von W 3122A stark gemildert, was durch den geraden Verlauf der Kurven 1—8 Minuten für die Gelatinekonzentration 0,5—3% zum Ausdruck kommt.

Es ist die Sache der Praxis, zu entscheiden, welche Mischungsverhältnisse sich für die Fabrikation eignen. Aufgabe der Standard-Prüfung ist es dagegen, die Wirkung des gewünschten Mischungsoptimums zu kontrollieren.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Lichtmikroskopische Messung der Teilchengröße von Gummirußen

Von J. Kruse (Berlin-Friedrichshagen, jetzt Hamburg-Othmarschen)

Mit 18 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Januar 1945.)

Ein in einem transparenten Medium dispergierter Ruß hat — in entsprechender Konzentration und Schichtstärke betrachtet — die Eigenschaft, das durchfallende Licht charakteristisch zu verändern. Stellt man sich z. B., wie es H. Pohle (1) empfiehlt, Kautschukrußmischungen zur Betrachtung im durchfallenden Licht her, etwa zwei Gewichtsprozent Ruß auf Kautschuk dünn ausgepreßt zwischen Objektträger und Deckglas, so kann man schon bei Betrachtung mit bloßem Auge bei durchfallendem Licht die Farbintensität eines Rußes durch Vergleiche feststellen. Hochaktive Ruße sehen, so betrachtet, braungrau aus, inaktive blaugrau. Wesentlich besser gelingt das Erkennen bestimmter Rußsorten bei gleicher Präparationsart unter dem Mikroskop bei hohen Vergrößerungen im Hellfeld, wobei man außer der Farbe auch noch größere Rußteilchen direkt sehen kann. Es gelingt hierbei schon durch Vergleiche mit Standardmustern hinsichtlich Farbe und charakteristischer Teilchenformen die meisten Ruße direkt nach der Sorte zu erkennen, mindestens aber nach dem Typ. Zum genaueren Ausmessen der Ruße wendet der Verfasser bei Benutzung des Lichtmikroskops eine Methode an, die hier kurz erläutert sei. Die feinste Objektstruktur, die man unter günstigsten Bedingungen mit sichtbarem Licht noch erkennen kann, beträgt etwa $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ cm³ (2). Körper, die noch kleiner sind, wie z. B. die Teilchen eines hochaktiven Rußes, kann man wohl noch im Dunkelfeld

sichtbar machen, nicht dagegen direkt ausmessen. Man erhält bei Dunkelfeldbetrachtung lediglich Beugungsscheiben, wenn Teilchen, die kleiner als etwa $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ cm sind, betrachtet werden. Wenn es gelingt, den Ruß derart für die mikroskopische Betrachtung zu präparieren, daß die einzelnen Teilchen so weit dispergiert sind, daß der Abstand zwischen zwei Teilchen mindestens gleich der kleinsten auflösbaren Entfernung oder größer ist, kann man erwarten, alle einzelnen Rußteilchen wahrnehmen zu können, soweit die Intensität des abgebeugten Lichtes dazu ausreicht. Um ein solches Präparat anzufertigen, kann man folgendermaßen vorgehen:

Abb. 1.

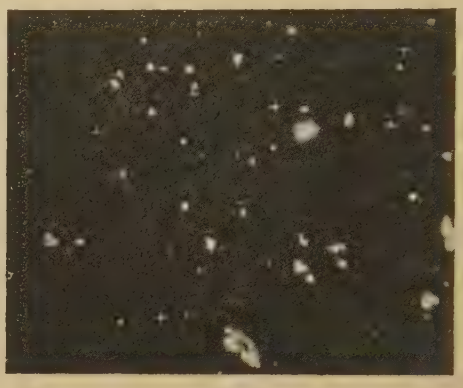


Abb. 2.

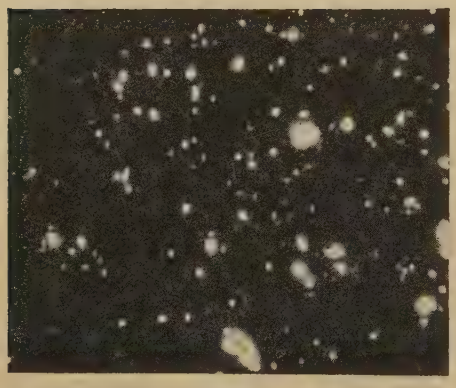


Abb. 3.

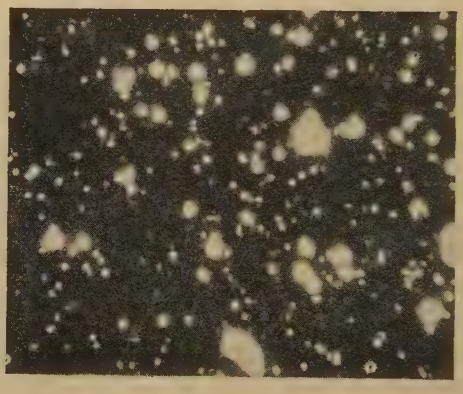


Abb. 4.

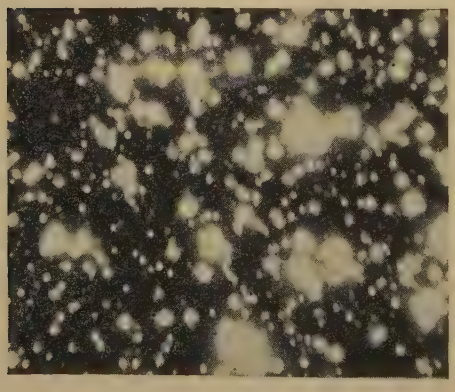


Abb. 5.

Abb. 6.

Abb. 1—6 zeigt die gleiche Präparatstelle eines „Häutchen-Präparats". Es handelt sich um Ruß Inca in Kautschuk dispergiert, alle Rußteilchen befinden sich in der Ebene des Objektträgers. Abbildungsmaßstab 2000 : 1, mittels Objektmikrometer gemessen. Objektiv 1/12 Fluorit Leitz, Okular Periplan 10×, Auszug 46,5 cm. Bogenlampe ohne Filter, Leitz-Dunkelfeldkondensor D 1,20, Plattenmaterial 1—5 Agfa-Isochromplatte. Abb. 6 Monlalampe 5 Amp. Leitz 2 Blendenkondensor Aperturblende voll geöffnet, Grünfilter Perutz-Silbereosinplatte. Belichtungszeiten (Abb. 1) 2 Sek., (Abb. 2) 8 Sek., (Abb. 3) 32 Sek., (Abb. 4) 128 Sek., (Abb. 5) 512 Sek., (Abb. 6) 15 Sek. Die Angabe des Abbildungsmaßstabes gilt für das Original-Negativ.

Eine Mischung von beispielsweise 2 Proz. Ruß Inca in weißem Crepe wird in Benzol gelöst, von der Lösung wird ein Tropfen auf eine frische Wasserobenfläche gebracht, wo sich der Tropfen sofort ausbreitet, das Benzol verdunstet und zuletzt ein dünnes Kautschukhäutchen mit darin dispergiertem Ruß auf dem Wasser schwimmt. Dieses Häutchen bringt man auf einen Objektträger und legt mit Kanadabalsam ein Deckglas auf. Auf diese Weise gelingt es, die Rußteilchen in Kautschuk dispergiert in der Ebene des Objektträgers zu orientieren. Wird ein solches „Häutchen-Präparat" im Dunkelfeld betrachtet, und zwar bei höchsten Vergrößerungen, so kann man erwarten, daß sich jedes Rußkorn durch ein Beugungsscheibchen zu erkennen gibt, soweit die Lichtintensität ausreicht. Nach dem Rayleigh'schen Gesetz ist nun die Intensität des abgebeugten Lichtes proportional dem Quadrat des Volumens des betreffenden Teilchens, wobei eine Kugelgestalt angenommen ist. Man kann durch photographische Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten feststellen, wie lange man belichten muß, um auch die kleinsten, in einem solchen Ruße vorhandenen Teilchen, zur Abbildung zu bringen. Beim Vergleich einer solchen Serie von Dunkelfeldaufnahmen mit dem Eindruck, den man bei visueller Betrachtung erhält, wird man feststellen können, daß das Auge längst nicht alle Teilchen wahrnimmt, die tatsächlich vorhanden sind. Die Lichtmengen, die selbst bei Verwendung einer allseitigen Dunkelfeldbeleuchtung und einer Bogenlampe von den kleinsten Teilchen eines hochaktiven Rußes abgebeugt werden, reichen nicht aus, um im Auge einen wahrnehmbaren Eindruck hervorzurufen; man sieht nur die größeren Teilchen. Dagegen kann man durch Verwendung einer hochempfindlichen photographischen Platte bei entsprechend langer Belichtungszeit den Schwellenwert erreichen und damit das Vorhandensein auch der kleinsten Rußkörner nachweisen. Zwecks Vermeidung unnötig langer Belichtungszeiten wendet der Verfasser bei solchen Aufnahmen ungefiltertes Bogenlicht an, wodurch zwar die Schärfe der Aufnahmen etwas leidet, der eigentliche Zweck dagegen durch die Mitheranziehung der langwelligen Ultra-Violett-Strahlung leichter erreicht wird. Die Aufnahmen im Hellfeld weisen im Vergleich zum visuellen Bild ebenfalls eine größere Anzahl abgebildeter Teilchen auf, wenn zur Aufnahme eine Platte benutzt wird, die hart arbeitet.

Bei der Dunkelfeld-Serie, Abb. 1 bis 5, sind die Belichtungszeiten so gewählt, daß von einer Aufnahme zur anderen jeweils die vierfache Belichtungszeit angewendet wurde. Bei Abb. 1 wird praktisch der Schwellenwert nur von den hellsten Teilchen eben erreicht, eine kürzere Belichtungszeit ergab keine Abbildungen mehr. Ebenso wird der Schwellenwert der kleinsten, d. h. lichtschwächsten Teilchen, bei der Abb. 5 praktisch erreicht, eine Steigerung der Belichtungszeit ergab keine größere Anzahl der abgebildeten Teilchen. Bei der Herstellung solcher Serienaufnahmen müssen vor allen Dingen die Rußkörner weit genug dispergiert sein, damit die unvermeidbaren Lichthöfe der hellen Teilchen nicht dunklere Teilchen überdecken. Diese Dunkelfeld-Serie hat hier lediglich den Zweck, zu zeigen, unter welchen Voraussetzungen hier kleinste Rußkörner überhaupt abgebildet werden können, insbesondere die Ermittlung der notwendigen Belichtungszeit.

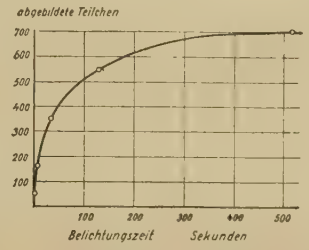


Abb. 7. Graphische Darstellung der Zahl abgebildeter Teilchen in Abhängigkeit von der Belichtungszeit. Dunkelfeld-Serie Ruß Inca (Abb. 1—5).

Zwecks Ausmessung eines Rußes nach dem mittleren Teilchenvolumen ist es erforderlich, die Anzahl der Rußteilchen in einem bekannten Raum festzustellen und die Raumkonzentration nach Volumenprozenten zu kennen. Zu diesem Zweck stellt der Verfasser auf dem Laborwalzwerk aus sauberstem weißen Crepe Rußmischungen her mit bekanntem, sehr geringen Rußgehalt. Aus einer solchen, besonders sauber und gleichmäßig hergestellten Mischung wird eine kleine Probe zwischen Objektträger und Deckglas dünn ausgepreßt, so daß die Schichtstärke etwa 5—10 μ beträgt. In einem solchen Präparat liegen die Rußkörner nunmehr nicht — wie zuvor — in einer Ebene orientiert, sondern die Teilchen sind räumlich in statistischer Verteilung angeordnet, wobei angenommen werden kann, daß die Teilchen den Raum gleichmäßig erfüllen. Ein solches Präparat wird nunmehr mikrophotographiert, wobei die Schärfenebene des Mikroskops etwa in die Gegend der halben Schichthöhe gebracht wird. Wenn Klarheit besteht, daß alle Teilchen auch bei Hellfeld dargestellt werden können, also vornehmlich bei Rußen mit großen Teilchen ohne aktive Komponente, kann diese Aufnahme auch bei Hellfeld gemacht werden. In Zweifelsfällen müßte eine Dunkelfeld-Aufnahme die gleichen Resultate ergeben. Ruße mit kleinen Teilchen, wie etwa

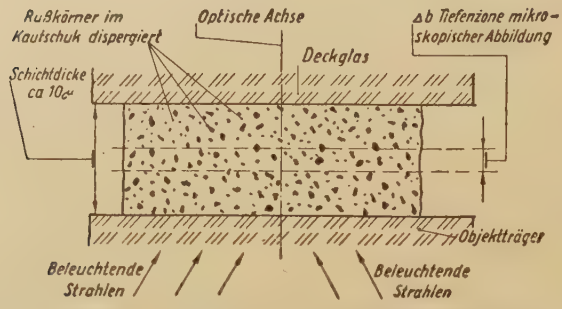


Abb. 8. Schnitt durch ein Rußpräparat für Zählplattenaufnahme.

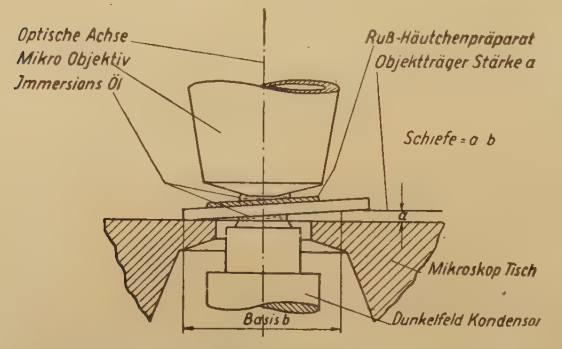


Abb. 9. Schnitt durch ein schiefgestelltes Häutchenpräparat zur Ermittlung der Tiefenzone mikroskopischer Abbildung.

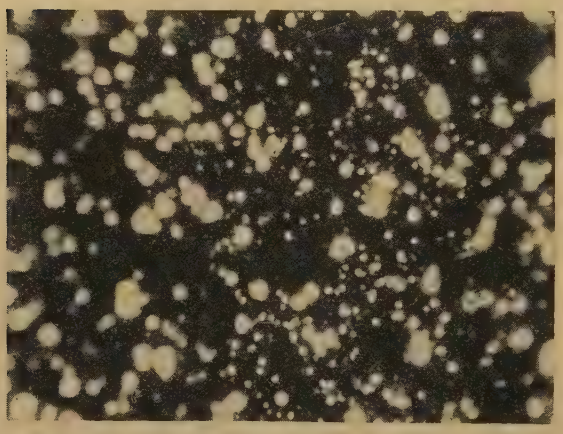


Abb. 10. Ebenes Rußpräparat von Ruß Inca mit bekannter Schiefe. Objektiv, Okular wie Abb. 1—6, Schiefe a : b — 1,34 : 21,5 Agfa-Isochromplatte, 8 min. bel. Abbildungsmaßstab 2000:1.

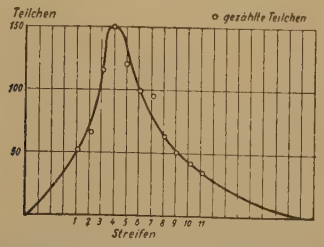


Abb. 11. Auszählung der Abb. 10. Graphisch aufgetragen ist die Teilchenzahl gegen fortlaufende Streifen. Die ausgezogene Kurve wurde nach links und rechts über die Bildbreite hinaus graphisch extrapoliert.

halbaktive oder hochaktive Ruße, können nur im Dunkelfeld aufgenommen werden.

Der Zweck der Aufnahme ist nun, alle Teilchen in einer gewissen Tiefenzone Δb auf der photographischen Platte durch entsprechend lang ausgedehnte Belichtungszeit abzubilden, und das bei einer so geringen Rußkonzentration, daß eine einwandfreie Zählung vorgenommen werden kann. Für die Auswertung einer solchen Zählplatten-Aufnahme ist die Kenntnis des Abbildungsmaßstabes, der Rußkonzentration nach Volumenprozenten sowie die Kenntnis der Größe Δb erforderlich. Gezählt werden grundsätzlich alle Teilchen, die als solche einwandfrei erkannt werden, ohne Rücksicht auf die Schärfe der Abbildung. Dieses Verfahren steht und fällt mit der Möglichkeit, die Größe Δb genau genug zu bestimmen. Zu diesem Zwecke ist es gut, zu wissen, wie weit die Rußkörner von der Schärfenebene entfernt sein können, wenn sie noch abgebildet werden sollen. Eine einfache Überlegung sagt sofort, daß hierbei nicht alle Teilchen gleich zu werten sind, weil die kleinsten, d. h. lichtschwächsten Teilchen, nur weniger weit von der Schärfenebene entfernt sein dürfen, als größere, d. h. hellere Teilchen. Bei den ersteren sinkt die Lichtstärke des Zerstreuungskreises durch die Unschärfe schneller unter den Schwellenwert der photographischen Platte als bei den letzteren. Ein Versuch mit einem Rußpräparat mit eben angeordneten Teilchen, welches mit einer bekannten Schiefe zur optischen Achse mikrophotographiert wurde, und zwar unter gleichen Bedingungen wie die Zählplatten-Aufnahmen, zeigt diese Verhältnisse am deutlichsten.

Es ist bei einer solchen Aufnahme mit eben angeordneten Rußteilchen und bekannter Schiefe zu erwarten, daß sich in der Gegend der Schärfenzone sämtliche Teilchen abbilden, weiter davon nur hellere —, weil hier die Lichtstärke der kleinen Teilchen — auf einen größeren Zerstreuungskreis verteilt — den Schwellenwert der photographischen Platte nicht mehr erreicht.

Der Abfall der Schärfe nach oben und unten ist nicht symmetrisch, wie ohne weiteres aus den Gesetzen der geometrischen Optik erklärlich. Zur Auswertung wird die Aufnahme (Abb. 10) in parallele Streifen zerlegt, die einer Breite von 5 μ im Objekt entsprechen und parallel zur Schärfenlinie liegen. Die auf diesen Streifen abgebildeten Rußteilchen werden gezählt und graphisch aufgetragen, wie aus Abb. 11 ersichtlich.

Es wird bei der Ermittlung der Abbildungstiefe Δb mittels schief gestelltem Präparat angenommen, daß die tatsächlich vorhandene Zahl der Teilchen pro Streifenbreite im Mittel gleich ist, und zwar gleich derjenigen Zahl, die für den, am schärfsten abgebildeten Streifen (Abb. 10,

Streifen 4, Teilchenzahl 150) ermittelt wird. Der Abfall der Teilchenzahl nach links und rechts kommt also nur durch die wachsende Unschärfe der Abbildung zustande. Da die Aufnahme leider nicht ausreichte, um die Abnahme der Teilchenzahl bis nach Null hin zu verfolgen, wurden die fehlenden Werte bis Null durch graphische Extrapolation ermittelt (Abb. 11). Es wird nunmehr die Summe aller Teilchen gebildet, die sich überhaupt abbilden, wenn man sich die Aufnahme Abb. 12 nach links und rechts verlängert denkt und diese Summe (1055) durch die mittlere Teilchenzahl pro Streifen (150) dividiert. Das Resultat (7) gibt nun an, daß im ganzen so viel Teilchen abgebildet werden, wie insgesamt in 7 Streifen vorhanden sind. Mit anderen Worten kommt man zum gleichen Resultat, wenn man sämtliche Teilchen, die sich unter Berücksichtigung der wachsenden Unschärfe überhaupt abbilden, auszählt, und wenn man die gesamt vorhandenen Teilchen in 7 Streifen auszählt. Man geht also nicht fehl, wenn man

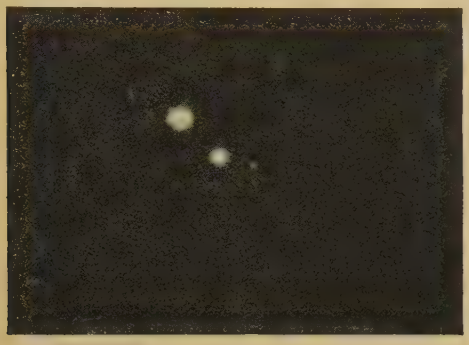


Abb. 12. Zählplatte weißer Crepe ohne Ruß — gezählte Teilchen 50.

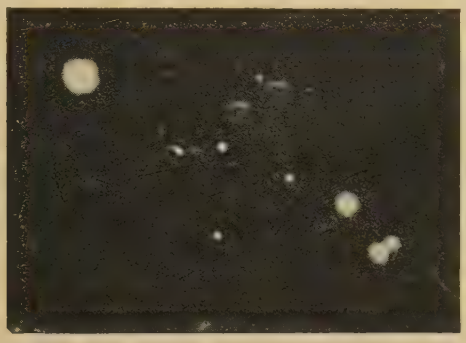


Abb. 13. Zählplatte weißer Crepe 0,001% Ruß Inca — gezählte Teilchen 73.

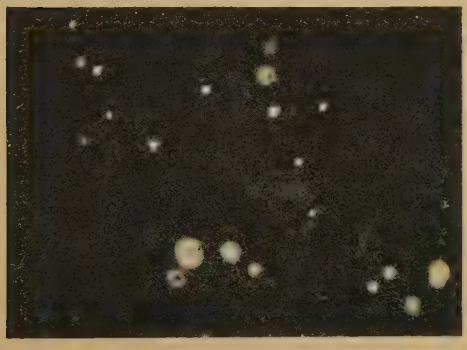


Abb. 14. Zählplatte weißer Crepe 0,002% Ruß Inca — gezählte Teilchen 67.

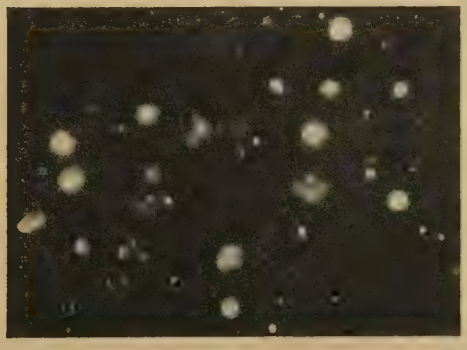


Abb. 15. Zählplatte weißer Crepe 0,004% Ruß Inca — gezählte Teilchen 124.

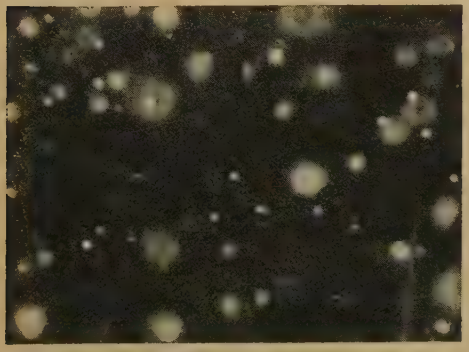


Abb. 16. Zählplatte weißer Crepe 0,006% Ruß Inca — gezählte Teilchen 156.

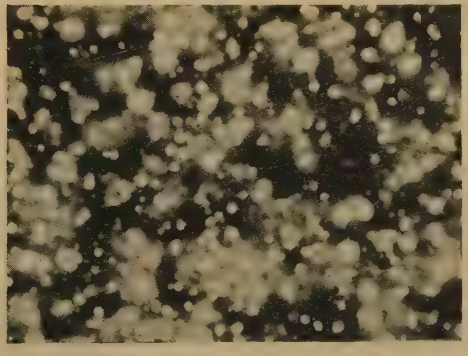


Abb. 17. Zählplatte weißer Crepe 0,1% Ruß Inca.

Abb. 12—17. Mikroskopeinstellung, Belichtungszeit und Plattenmaterial wie bei Abb. 5. Die Rußkonzentration ist so zu verstehen, daß auf 100 g Kautschuk die jeweils angegebene Prozentzahl Ruß in g auf den Kautschuk aufgemischt wurde. Die Teilchenzählung wurde auf der Platte vorgenommen. Es ist zu erwarten, daß im Druck die große Zahl der schwachen Lichtstellen nicht zu erkennen sein wird.

bei einer Zählplattenaufnahme (Abb. 12 bis 16) die Gesamtzahl der gezählten Teilchen derjenigen Zahl gleichsetzt, die sich tatsächlich in einem Raum befunden haben, der so tief ist wie bei der Abb. 10 sich 7 Streifen in der Höhe unterscheiden. Die Höhendifferenz von 7 Streifen läßt sich aus der bekannten Schiefe a:b = 1,34:21,5 (Abb. 9 und 10) zu $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ cm berechnen. Damit wäre ein Wert für die Größe Δb gewonnen, der die Berechnung des mittleren Teilchenvolumens auf Grund der Auszählung der Zählplattenaufnahmen ermöglicht.

Die Abbildungen 12 bis 17 zeigen Zählplattenaufnahmen mit steigendem Rußgehalt. Es zeigt sich, daß das Kautschukmaterial, in welchem der Ruß dispergiert ist, schon für sich allein einige Fremdkörper enthält, so daß die Zahl der abgebildeten Teilchen bei der Rußkonzentration Null nicht auf Null heruntergeht. Mit einigen Streuungen ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der gezählten Teilchen von der Konzentration — dargestellt in Abb. 18 — solange man sich in Gebieten geringer Rußkonzentration bewegt. Bei der Auswertung der Zählplattenaufnahmen muß man selbstverständlich den Nullwert in Abzug bringen.

Die in Abb. 17 gezeigte Zählplattenaufnahme mit einer Konzentration von 0,1 Proz. Ruß Inca auf Crepe ist nicht für eine quantitative Teilchengrößen-Bestimmung geeignet, weil die Konzentration viel zu hoch liegt und sich wegen der Häufung längst nicht alle Teilchen auszählen lassen.

Die Auswertung selbst geht sehr einfach nach der Formel

$$Vm = \frac{F \cdot \Delta b \cdot \text{Vol.-\%}}{100 \cdot n}$$

vor sich, wobei unter Vm das mittlere Teilchenvolumen, unter Δb die oben beschriebene Abbildungstiefe, unter Vol.-% die Volumen-

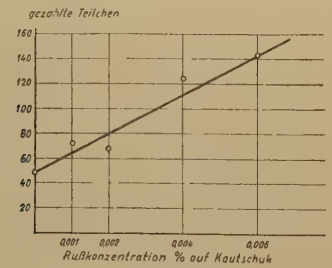


Abb. 18.

Prozente Ruß von der Gesamtmischung, unter n die in der abgebildeten Fläche F gezählten Rußteilchen zu verstehen sind.

Beispiel (Auswertung der Abb. 16):

$F = 1215 \cdot 10^{-8}$ cm²,
$\Delta b = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$ cm,
Vol.-% $= 3{,}09 \cdot 10^{-5}$ (das entspricht 0,006 Gewichts-% auf Kautschuk),
$n = 102$ (Abb. 16 zeigt 156 Teilchen minus die unter gleichen Bedingungen ohne Ruß in Abb. 12 gezählten 54 Teilchen),
$Vm = 8 \cdot 10^{-16}$ cm³.

Dieses Resultat baut sich auf der Dispersion des Rußes im Kautschuk auf und es ist daher erklärlich, daß als mittleres Teilchenvolumen nur eine solche Zahl herauskommen kann, die einer optisch wahrnehmbaren Dispersion im Kautschuk entspricht. Wenn also Rußteilchen im Kautschuk vorliegen sollten, die beispielsweise durch Zusammenballung kleiner Einzelteilchen auf einen Raum — kleiner als die Auflösbarkeitsgrenze des Mikroskops — entstanden sind, so dürfte nur ein Resultat zu erwarten sein, das als Teilchenvolumen das Volumen der Zusammenballung als Ganzes angibt. Von großer Wichtigkeit ist ferner die Konzentration der untersuchten Ruß-Kautschukmischung. Bei zu hohen Konzentrationen liegen die zu zählenden Lichtpunkte zu dicht beieinander, so daß die unvermeidbaren Lichthöfe der größeren Teilchen eine genaue Auszählung unmöglich machen (Beispiel Abb. 17). Zu beachten ist ferner, daß ja außer dem Licht der zählbaren Teilchen auch noch höher und tiefer liegende Teilchen, die nicht direkt abgebildet werden, Licht in das Objektiv abbeugen. Dieses Streulicht bewirkt eine Aufhellung des Dunkelfeldes mit dem Erfolg, daß sich lichtschwache Teilchen nicht mehr mit genügender Deutlichkeit vom Untergrund abheben. Man muß also bei zu hoher Konzentration an Ruß falsche Resultate erwarten, die ein zu großes Volumen angeben, weil nicht alle Teilchen bei der Zählung erfaßt werden. Nach den Erfahrungen des Verfassers kann man immer dann mit brauchbaren Ergebnissen rechnen, wenn die Konzentration so gewählt ist, daß bei gut erhaltenem Dunkelfeld nicht mehr als 500 Teilchen in einem Raum von etwa $2000 \cdot 10^{-8}$ cm² Grundfläche und der Höhe Δb gezählt werden (Abbildungsmaßstab 2000:1). Andererseits ist es nicht ratsam, viel unter 100 Teilchen im besagten Raum hinunterzugehen, weil sonst der gewünschte Durchschnittswert von Zufälligkeiten der Teilchenhäufung zu stark beeinflußt wird. Bei der Auszählung der Aufnahmen kommt ohne Zweifel ein individueller Faktor in die Rechnung hinein, der aber dadurch zum Teil wieder ausgeglichen wird, daß dieselbe Person auch die Ermittlung der Tiefe Δb durch Auszählen vornimmt. Eine weitere Ungenauigkeit stammt aus der Extrapolation (Abb. 11), die sich jedoch in bezug auf das Gesamtergebnis in engen Grenzen hält, da die für die Rechnung maßgebliche Bildmitte ja erfaßt ist, die Extrapolation sich auf

die zahlenmäßig weniger ausschlaggebenden Bildränder beschränkt. Es sei ferner erwähnt, daß auch die Einstellung des Mikroskops, insbesondere hinsichtlich des Dunkelfeldes, gleichmäßig erfolgen muß. Unter Berücksichtigung all dieser Faktoren glaubt der Verfasser, daß die durch das Verfahren bedingten Fehler auf das Endresultat keine größere Abweichung als etwa 50 Proz. verursachen dürften. In den weitaus meisten Fällen waren die Resultate in sehr viel engeren Grenzen reproduzierbar. Jedenfalls sind die Fehlerquellen, die im Verfahren liegen, klein gegenüber den Unterschieden, die durch Rußе verschiedenen Aktivitätsgrades verursacht werden, so daß es noch immer gut gelingt, die technisch interessanten Gummirußе nach dieser Methode zu charakterisieren.

Von besonderem Interesse ist nun, die Ergebnisse der Messungen dieses Verfahrens mit denjenigen zu vergleichen, die auf elektronenoptischen Aufnahmen basieren. Dabei ist zu bedenken, daß das hier beschriebene Verfahren auf Grund statistischer Messungen ein Durchschnitts-Teilchenvolumen angibt, während es über die Teilchenform nichts aussagen kann. Das elektronenoptische Verfahren dagegen liefert stark vergrößerte „Schattenrisse" der Rußteilchen, aus denen man viel über die Form, jedoch weniger über das Teilchenvolumen erkennen kann. Außerdem ist es bei den weiter unten zitierten Elektronenaufnahmen schwierig, sich ein Bild von der mittleren Größe der Teilchen zu machen, weil man ohne weiteres ja nicht weiß, in welchen Zahlenverhältnissen die teilweise stark in der Größe unterschiedlichen Teilchen eines Rußes zueinander stehen. Um wenigstens einen Anhalt zu haben, hat der Verfasser die Rußteilchen der Elektronenaufnahmen nach den veröffentlichten

Tabelle I.

Rußsorte	Durchschnitts-Volumen *Vm* lichtoptisch	Teilchen-Abmessungen (3) elektronenoptisch	Errechnetes Volumen auf Grund der elektronenoptischen Messungen
CK 4	$0{,}3 \cdot 10^{-16}$ cm³	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm Durchmesser kleinster Teilchen $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ cm Durchmesser größter Teilchen	Bei Kugelgestalt $0{,}08 \cdot 10^{-16}$ cm³ für die kleinsten Teilchen und $0{,}65 \cdot 10^{-16}$ cm³ für die größten Teilchen
P 1250	$5 \cdot 10^{-16}$ cm³	$5{,}7 \cdot 10^{-6}$ cm Durchmesser kleinster Teilchen $10{,}0 \cdot 10^{-6}$ cm Durchmesser für größte Teilchen	Bei Kugelgestalt $0{,}97 \cdot 10^{-16}$ cm³ für kleinste Teilchen und $5{,}25 \cdot 10^{-16}$ cm³ für größte Teilchen
Inca	$8 \cdot 10^{-16}$ cm³	Aktiver Anteil: $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm Durchmesser der kleinsten Teilchen $7{,}0 \cdot 10^{-6}$ cm Durchmesser der größten Teilchen	Aktiver Anteil: Bei Kugelgestalt $0{,}018 \cdot 10^{-16}$ cm³ für kleinste Teilchen und $1{,}0 \cdot 10^{-16}$ cm³ für größte Teilchen
		Inaktiver Anteil: Längliche Gebilde von $80 \cdot 10^{-6}$ cm Länge $10 \cdot 10^{-6}$ cm Breite	Inaktiver Anteil: Als Zylinder $140 \cdot 10^{-16}$ cm³ oder als zusammenhängender Kugelhaufen, länglich geordnet mit Einzelkugeln von $17 \cdot 10^{-16}$ cm³ 100 bis $150 \cdot 10^{-16}$ cm³
Luv 36	$23 \cdot 10^{-16}$ cm³	$10 \cdot 10^{-6}$ cm Durchmesser für kleinste Teilchen $40 \cdot 10^{-6}$ cm Durchmesser für größte Teilchen	Bei Kugelgestalt $5 \cdot 10^{-16}$ cm³ für kleinste Teilchen und $335 \cdot 10^{-16}$ cm³ für größte Teilchen
Elastic	$126 \cdot 10^{-16}$ cm³	Längliche Gebilde $66 \cdot 10^{-6}$ cm Länge $16 \cdot 10^{-6}$ cm Breite	Als Zylinder $170 \cdot 10^{-16}$ cm³ oder als Kugelhaufen länglich geordnet 100 bis $200 \cdot 10^{-16}$ cm³

Abbildungen ausgemessen und auf die jeweils angegebene Art in Volumen der kleinsten und der größten Rußteilchen umgerechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben.

Der Vergleich der lichtoptischen Resultate mit den aus Elektronenbildern errechneten Volumen zeigt beim Ruß CK 4 gute Übereinstimmung. Wichtig ist hier, daß — wie auch aus der lichtoptischen Betrachtung im Hellfeld hervorgeht — dieser Ruß lediglich aus der einen hochaktiven Komponente besteht. Beim Ruß P 1250 ist dieses nicht ganz der Fall. Dieser Ruß besteht zum allergrößten Teil ohne Zweifel aus Teilchen, die den zitierten Elektronenaufnahmen entsprechen. Daneben enthält aber dieser Ruß, wie man deutlich auch bei Hellfeldbeleuchtung im Lichtmikroskop sehen kann, auch noch größere Teilchen, die offenbar in kleinerem Umfang vorhanden, aus der Elektronenaufnahme nicht zu ersehen waren. Bei der statistischen Messung des beschriebenen Verfahrens ist es daher verständlich, daß das lichtoptische Teilchenvolumen ein wenig höher liegt als aus der Elektronenaufnahme zu vermuten wäre. — Beim Ruß Inca besteht dagegen auch die Elektronenaufnahme deutlich aus zwei Komponenten, die sehr stark voneinander abweichen, und aus dem Elektronenbild allein kann man schwerlich sich eine Vorstellung über das mittlere Teilchenvolumen machen. Das lichtoptische Resultat scheint auch im Vergleich zu den anderen Rußen, rein gummitechnisch betrachtet, zu befriedigen. — Beim Ruß Luv 36 besteht dagegen deutlich ein Unterschied in den Resultaten beider Verfahren. Zwar liegt das Ergebnis noch so, daß die kleineren im Elektronenbild wiedergegebenen Teilchen, als Kugel betrachtet, den lichtoptischen Werten entsprechen, aber die größeren Teilchen liegen doch erheblich darüber. Die Frage, ob nun der geprüfte Ruß nicht in beiden Fällen ganz gleich war, oder ob hier keine Kugelgestalt vorliegt, kann hier nicht beantwortet werden. Erwähnt sei nur, daß das lichtoptische Resultat insofern befriedigt, als es in guter Übereinstimmung steht mit dem Eindruck, den man bei Betrachtung dieses Rußes im Lichtmikroskop bei Hellfeld hat, besonders im Vergleich zu dem Ruß P 1250 und Elastic. — Beim Flammruß Elastic stehen die Resultate beider Verfahren in angemessener Übereinstimmung, soweit man die keinesfalls als Kugel aufzufassenden Teilchen als Zylinder oder als einen in sich zusammenhängenden länglichen Kugelhaufen auffaßt (ähnlich dem inaktiven Anteil Ruß Inca). Diese Teilchen liegen nun in der Größenordnung, die man noch einigermaßen mit dem Lichtmikroskop direkt auflösen kann und auch hier hat man den gleichen Eindruck von der Form dieser Teilchen, wie bei der erwähnten Elektronenaufnahme.

Zusammenfassung:

Es wurde ein Verfahren geschildert, welches die Ausmessung technischer Gummiruße mit dem Lichtmikroskop ermöglicht und als Ergebnis das Durchschnitts-Volumen der Rußteilchen angibt. Das Verfahren sieht vor, die Rußteilchen in Kautschuk dispergiert, unter Anwendung stärkster Vergrößerungen im Dunkelfeld zu photographieren und auf der photographischen Platte zu zählen. Die Tiefe des abgebildeten Raumes wird gesondert durch eine photographische Aufnahme eines schief gestellten Präparats mit in einer Ebene dispergierten Teilchen desselben Rußes ermittelt. Aus der Tiefe und der ausgezählten Fläche sowie aus der verwendeten Konzentration wurde unter Anwendung der üblichen ultra-mikroskopischen Formel das Durchschnitts-Teilchenvolumen errechnet.

Für Diskussionen und Anregungen bin ich Herrn Dr. A. Springer zu Dank verpflichtet.

1) H. Pohle, „Mikroskopie technischer Vulkanisate" in K. Memmler „Handbuch der Kautschukwissenschaften" (Leipzig 1930).

2) G. Stade u. H. Staude, „Mikrophotographie" (Leipzig 1939).

3) Die Werte für „Teilchenabmessungen elektronenoptisch" wurden durch Ausmessen der Abbildungen des Aufsatzes von H. Heering, I. v. Gizecki und A. Kirseck, Kautschuk **17**, 55 (1941) gewonnen.

Berichtigung

Über kolloides Nickelhydroxyd

Von A. Berger

Kolloid-Z. **103**, 185 (1943)

In der erwähnten Arbeit sollten die Formeln 13 und 13a auf Seite 190 folgendermaßen lauten:

$$f(p') = \frac{p'^2}{4(p'^4-1)}\left[1+\frac{p'^2-2}{\sqrt{p'^2-1}}\,arc\,tg\sqrt{p'^2-1}\right] \quad (13)$$

$$f(p') = \frac{1}{4p'^2}(1+p'\,arc\,tg\,p') \quad (13a)$$

Ferner müssen die in Fig. 3, Seite 190 angegebenen Werte für f(p′) durch die folgenden ersetzt werden:

p′	20	30	40	50	60
f(p′) · 10³	19,6	13,0	9,7	7,8	6,5

Dementsprechend sind in den Arbeiten „Über kolloides Nickelhydroxyd II" von A. Berger, Kolloid-Z. **104**, 24 (1943) und „Zur Kenntnis der Sole mit blättchenförmigen Teilchen" von W. Feitknecht, R. Signer und A. Berger, Kolloid-Z. **101**, 12 (1942) die aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung berechneten Daten etwas zu niedrig. Die Korrektur beträgt für die Teilchenvolumina 11—13%, für die Teilchendurchmesser 3—4%. Die in den erwähnten Arbeiten gezogenen Schlüsse werden durch diese Korrektur demnach nicht berührt. 2. 1. 1945

Bücherbesprechungen

Colloidal Phenomena, an Introduction to the Science of Colloids (Kolloidphänomene, eine Einführung in die Wissenschaft von den Kolloiden). Von Ernst A. Hauser - Cambridge/Mass. U.S.A. XII, 294 Seiten, mit 123 Abbildungen. (New York and London 1939. McGraw-Hill Book Company, Inc.)

„Die Kolloidchemie ist das Zwielicht zwischen Chemie und Physik, aber sie gerade hat Gott gewählt, um sich selbst zu offenbaren." Dies ist das Motto (von Martin H. Fischer), unter dem E. A. Hauser sein Buch schrieb. Die Kolloidik entwickelt sich als eine Wissenschaft, die im Gegensatz zu den älteren exakten Gebieten z. B. der Physikalischen Chemie mehr in der Beobachtung und Beschreibung von Phänomen als in exakten Theorien arbeiten muß. Kolloide Systeme sind eigentlich thermodynamisch nicht existenzfähige Zustände, Ungleichgewichte. Wenn trotzdem die Kolloidik seit dem Erscheinen etwa von Wo. Ostwalds „Welt der vernachlässigten Dimensionen" von mutigen Forschern derart vorwärtsgetrieben wurde, daß dieser eben genannte Titel eigentlich nicht mehr zu recht besteht, so ist dies nicht zuletzt ihrer großen Bedeutung für viele Randgebiete und für die moderne Technik zuzuschreiben.

Der Verfasser will in seinem Buch eine Einführung in das Gebiet geben, ohne wesentlich mathematisches Beiwerk. Die wesentlichsten und notwendigsten Formeln werden in einem Anhang gebracht. Mathematische Theorien spielen auf diesem Gebiete, in dem heute noch die Beobachtung dominiert, eine geringere Rolle, da sie meist zu komplizierten Überlegungen führen, besonders wenn sie von allgemeinerem Charakter sein sollen.

Der Verfasser will im vorliegenden Werk die besonders neuen Gesichtspunkte herausstellen und zeigen, wo und warum diese von den in der Physikalischen Chemie sonst üblichen und dort mit großem Erfolg angewendeten Methoden abweichen müssen. Er will aber auch gleichzeitig zeigen, daß nirgendwo Widersprüche zu irgendeinem anderen Gebiet der exakten Naturwissenschaften, zur Physik oder Chemie z. B. auftreten. Durch diese Leitmotive will das Buch nicht einfach ein weiteres zu den schon zahlreichen vorliegenden sein, sondern etwas Neues.

Die Grundlagen der Physikalischen Chemie werden vorausgesetzt. In der Methodik des Bringens neuer Gedanken und Gesichtspunkte bevorzugt der Verfasser, wie er selbst im Vorwort sagt, und obwohl er nicht Schüler Ostwalds ist, dessen und von Buzaghs Art. Und weil es sich einerseits um Phänomene, d. h. nicht um Theorie, sondern Beobachtungen handelt, andrerseits sowohl um physikalische wie chemische in gleicher Weise, wurde der Titel: Kolloide Phänomene gewählt.

Die Einteilung ist völlig anders als z. B. in dem bekannten Buch von Buzagh, in dem die Klassifizierung im Vordergrund steht. Sie ist auch anders als im Grundriß Ostwalds. Weder das Chemische allein, noch das Geometrische steht im Vordergrund.

Nach einer historischen Einleitung, die zeigt, daß gewisse kolloide Erkenntnisse eigentlich schon uralt sind, und nach der allgemeinen Definition des kolloiden Zustandes sowie einer kurzen Einführung in die besondere Terminologie folgt die Behandlung difformer Systeme, des Einflusses der Gestalt der Teilchen, die Besprechung der Besonderheiten des kolloiden Zustandes. Die nächsten Kapitel bringen die Kinetik, die elektrischen Eigenschaften und die Oberflächenphänomene, zu denen Adsorption und Oberflächenfilme gerechnet sind. Es folgt die Behandlung der Schutzwirkung, der Dispersion und Koagulation, der optischen Eigenschaften und schließlich der verschiedenen Aggregationen, von denen primäre, sekundäre und kolloide unterschieden werden.

Gewisse heute sehr ausgedehnte und faszinierende Teilgebiete wie das der makromolekularen Stoffe werden nur kurz eingereiht und gestreift, da man ja andere ausführliche und gute Darstellungen hat und sie zu umfangreich sind, um im Rahmen des Buches einigermaßen erfaßt werden zu können. Schließlich bringt der Anhang einiges mathematisches Rüstzeug und kompliziertere apparatelle Fragen.

Das Ganze ist sehr klar geschrieben und erfaßt alle wesentlichen Züge der Kolloidik weitgehend. Das Schrifttum ist im Text und am Schluß der Kapitel vielseitig berücksichtigt und verzeichnet. Der Verfasser hat mit diesem Buch das gesteckte Ziel, enge und klare Beziehungen zu Chemie und Physik bei Berücksichtigung der besonderen Arbeitsmethoden der Kolloidik aufzuweisen und in das ganze Begriffschema einzuführen, voll erreicht. Es wird seinen besonderen Platz in der Reihe der Bücher über die Kolloidwissenschaft einnehmen.

Die äußere Ausstattung des Buches, auch hinsichtlich Tabellen und Abbildungen, entspricht der für den Verlag bekannten und hervorragenden Art. F. Horst Müller (Marburg)

Die Aufgaben des 20. Jahrhunderts. Die Bedeutung der modernen Physik und Biologie für das Verständnis der großen Fragen unserer Zeit in Ethik, Religion und Politik. Von Prof. Dr. med. K. v. Neergaard † - Zürich. 2. Auflage, 179 Seiten. (Erlenbach - Zürich 1940, Verlag Eugen Rentsch.)

Bei strenger Einhaltung des Prinzips, auch bei Bücherbesprechungen in der Kolloid-Zeitschrift nur auf das einzugehen, was Kolloidchemie betrifft, wäre eine Beschränkung auf zwei Stellen in diesem so inhaltsreichen Buch geboten. Im Vergleich zu den immer wieder in Superlativen vorgetragenen Einflüssen der neuen Physik, die auf andere Gebiete, selbst die Leitung der Staaten und die Religion zu erwarten seien, handelt es sich gerade bei diesen Bemerkungen um Kleinigkeiten. Einmal (S. 37) wird beanstandet, daß ihre sprachliche Verständigung mit der klassischen Chemie erschwert ist, das

andere Mal (S. 80) wird auf die Tatsache hingewiesen, daß z. B. bei Eiweißmolekülen nur ein statistisch zu ermittelnder Mittelwert der Molekülgröße angebbar ist. Da Verfasser hierbei die Kolloidchemie im Schema von Ortega eine Stufe höher stellt als die klassische Chemie und sie damit der Biologie näher rückt, wäre hier die Gelegenheit gewesen, die Ganzheit-(Gestalten-)Betrachtung einzuführen, die (im Gegensatz zur Zahl in der Chemie) im biologischen Gebiet ihre Hauptbedeutung erlangt und welche die zukünftige Biologie zu einer von der Physik und Chemie unabhängigen, zu einer ganz selbständigen Wissenschaft erheben soll. Denn etwas von der Ganzheit hatten jene Kolloidchemiker zu erfassen versucht, welche als Mizelle das kolloide Teilchen samt seiner nächsten Umwelt erblickten: mit den adsorbierten Ionen und den äußeren Gegenionen, mit den um sie in Dipolstellung gelagerten Wassermolekülen. Das hätte auch dort hervorgehoben werden können, wo der bisherigen Biologie der Vorwurf gemacht wurde, daß sie die Umwelt zu sauber abgetrennt hatte. Und damit hätten Worte fallen können gegen das Streben der klassischen Chemiker, Fermente und andere Biokolloide in der Form des Purissimum darzustellen. Der Satz, daß das Ganze mehr ist als die Summe der Teile, hätte dadurch schon in der anorganischen Kolloidlehre wertvolle Stützen finden können. — Der Ausdruck Mizelle oder Micel ist allerdings kaum mehr brauchbar, um dieses anzudeuten, da er bei den verschiedenen Kolloidforschern allzu verschieden gedeutet wird. Vielleicht könnte man solche Einheiten, Ganzheiten, als Paket (von Molekülen, Ionen, elektrischen Aufladungen usw.) bezeichnen, so wie Schrödinger von Wellenpaketen spricht.

„Wir können die Gesetze des Lebens nicht aus den Gesetzen irgend eines anderen Bereiches der Wirklichkeit ableiten." Nach der Zitierung dieses Satzes von Heisenberg (S. 36), dem sich auch die Physiker Bohr, Jordan, Eddington anschließen, ist es überraschend, wie viele Gesichtspunkte der Verfasser aus der modernen Physik holt, um sie in die Biologie zu verweben. Durch eine Zurückführung der Materie auf Imponderabilien wird natürlich die Beseitigung des Dualismus aus dem Körper-Seele-Problem erleichtert. Das muß aber nicht unbedingt den Begriff Materie (für das auf Schwerkraft Reagierende) vernichten. In diesem Sinne sagt auch Heisenberg noch: Licht ist Korpuskel, aber es bewegt sich als Welle. (Das gleiche ließe sich auch vom Silberchromat bei der rhythmischen Fällung sagen.) Der Materialismus ist übrigens nicht mehr so abhängig vom Begriff Materie wie früher. (Die Blume eines Weines ist fast unwägbar.) Die Ableugnung der Kausalität hat etwas Relatives an sich: Je mehr man Einblicke in die Geschehnisse erlangt, um so mehr wächst die Kausalität. Eine Widerlegung des non facit saltus im Anorganischen war vor der Quantentheorie von Planck schon durch den Nachweis der rhythmischen Fällung des Silberchromats in Gallerten erfolgt. — Dem Gestaltenproblem ist nachzutragen, daß der Psychologe Wolfgang Köhler gerade in der Kolloidchemie Modelle suchte. — Wenn auch der Kolloidchemiker es möglichst vermeiden soll, bei Erklärungsversuchen teleologische Momente mit heranzuziehen, so wird er doch weniger als v. Neergaard bestrebt sein, das Zweckmäßige in den Organismen durch Häufung von Unzweckmäßigkeiten immer kleiner zu machen, so daß schließlich fast ein Gleichgewicht zwischen Harmonie und Disharmonie zustande zu kommen scheint. Es gelingt dieses durch den Trick, daß das Krankhafte fast als ebenso normal bezeichnet wird wie das Physiologische. Der ärztliche Beruf hat hier den Autor zu weit geführt. — v. Neergaard sieht mit Bavink im Zweckmäßigen des Lebenden ein Streben nach Gleichgewicht. Es ist aber zu bedenken, daß Herstellung des Gleichgewichts ein Aufhören des Lebens bedeutet. Hier setzen wieder als lebenbegünstigend die Kolloide ein. Infolge der Größe der Moleküle reagieren sie träger. Auch ihre Schutzkolloidwirkung hemmt die Einstellung des Gleichgewichts. Als Membrane können sie den Ausgleich durch Diffusion verzögern.

Kann es nicht wie ein mathematisches Kunststück anmuten, wenn Bohr mit seinem Komplementaritäts-Prinzip (S. 56) die beiden Pole des Gegensätzlichen als eine Einheit auffaßt? So nicht nur Harmonie und Disharmonie des Lebenden, sondern nach v. Neergaard schließlich das Vertrauen auf Wiederaufbau im Politischen und ein Verzagen, eine Befürchtung des Untergangs?

Beim Begnügen mit statistischen Mittelwerten kann es in der Praxis zu Katastrophen kommen. Ein Filter, in dem die Porenweite stark streut, muß bei der Herstellung von bakterienfreien Flüssigkeiten versagen, wenn eine einzige Pore weit genug ist, um Bakterien durchzulassen. Bei anorganischen Kolloiden würde man diese kleine Verunreinigung übersehen können.

Bei solcher Häufung von Vorbehalten könnte der Eindruck erweckt werden als sollte das viele Wertvolle des Buches verkleinert werden und als läge eine Einstellung gegen die ganze Tendenz vor. Um dem vorzubeugen, sei bemerkt, daß die Betonung des Seelischen in einigen mehr philosophischen Schriften des Kritikers noch weiter geht. Aber da war auch nicht auf Kolloidchemie Rücksicht zu nehmen. — Ethik, Religion und Politik, deren Aufgabe v. Neergaard sehr eingehend behandelt, müssen hier ganz unbesprochen bleiben.

Besonders Emil Abderhalden hatte geglaubt, daß in den artspezifischen Eiweißmolekülen ein Merkmal für den Gesamtorganismus gegeben sei. Der nur das Ganze betrachtende modernste Biologe weist demgegenüber auf die Mutation hin. Läßt sich aber anderseits nicht das durch Mutation veränderte Eiweißmolekül ebenfalls als ein pars pro toto betrachten? — v. Neergaard betont wiederholt, daß für sehr viele Teilgebiete der Biologie die alte Physik doch ihre Gültigkeit behalte. Das erlaubt die weitere Aussprache solcher Gedanken, ohne die Befürchtung haben zu müssen, als Gegner der neuen Richtung betrachtet zu werden.

R. E. Liesegang † (Bad Homburg)

Überblick über die Chemie der Sterine und ihre Verbreitung in der Natur. Von Dr. Gustav E. Schwab. 130 Seiten. (Zürich 1941, Buchdruckerei Jaques Bollmann, A. G.) sfr. 15.—

Das kleine, als Teil einer Dissertation gedruckte Werk bringt zunächst einen kurzen geschichtlichen Überblick und Übersichten über Umwandlungen von Sterinen in Sexualhormone und antirachitisch wirksame Substanzen sowie Farbreaktionen der Sterine. Alsdann folgt eine

nach steigenden Bruttoformeln geordnete Übersicht der bis Ende 1940 isolierten Sterine, Ketone und Steroline (Steringlucoside) sowie eine alphabetische, nach ihrem Vorkommen geordnete Zusammenstellung der mit positivem Ergebnis auf Sterine untersuchten Pflanzen und Tiere. Ein sehr umfangreiches Verzeichnis mit nahezu 1200 Schrifttumsstellen sowie ein ausführliches Inhaltsverzeichnis beschließen die Schrift.

Beim Durchblick der Arbeit fällt die große Zahl (etwa 1000) der angeführten Sterinverbindungen auf. Der Autor hält sich, entsprechend seiner Zielsetzung, eine Zusammenstellung aller als Sterine geltenden Verbindungen zu bringen, eng an das vorhandene Schrifttum. Im Schrifttum sind jedoch vielmals gleiche Sterine unter verschiedenen Namen aufgeführt, auch schwer trennbare Steringemische als vermeintlich einheitliche Verbindungen besonders benannt worden. Auch finden sich in der Zusammenstellung viele Verbindungen verzeichnet, wie z. B. Agnosterin, Lanosterin usw., die sowohl nach ihrer Summenformel als auch nach ihrem Aufbau und ihrem Verhalten keineswegs den Sterinen, wohl aber den Triterpenen zuzurechnen sind. Unter Sterinen und Steroiden versteht man bekanntlich Verbindungen mit dem Cyclopentenophenanthren-Skelett des Cholesterins, während Triterpenverbindungen (Lanosterin, Agnosterin, Lupeol usw.) vollkommen anders gebaute cyclische Verbindungen sind. Da jedoch viele Triterpene gleiche Farbreaktionen wie Sterine geben und ihre Summenformeln nicht stark voneinander abweichen, sind fälschlich viele Triterpene den Sterinen zugewiesen worden. Oft deutet schon ein ungewöhnlich hoher Schmelzpunkt einer Verbindung darauf hin, daß es sich bei der Substanz wohl kaum um ein Sterin, sondern vielmehr um eine Triterpenverbindung handeln dürfte. Das scheint bei folgenden, als Sterine aufgeführten Verbindungen der Fall zu sein: Euphorbiosterin (Smp. 247°), Helisterin (Smp. 243°), Matesterin (Smp. 276°), Cerevisterin (Smp. 240°), Taraxasterin (Smp. 221°), Carpesterin (Smp. 248°), sowie bei den sog. Sterinen aus Blepharis edulis Pers. (Smp. 249°), Gingko biloba L. (Smp. 240—41°), Kalmia polyfolia (Smp. 250—55°), der Kamerunbohne (Smp. 244°), des Lattichs (Smp. 256°), des Flaschenstäublings (Smp. 283—84°), Zysiphus vulgaris (Smp. 259—60°) usw. Eine genaue analytische Kennzeichnung würde zweifellos ergeben, daß viele der aufgeführten Sterine entweder identisch sind oder der Triterpengruppe angehören. Dadurch würde sich die Zahl der aufgeführten Sterine wesentlich vermindern. Es herrscht also im Augenblick in der Chemie der Sterine noch ein Zustand, wie er auf dem Terpengebiet bestand, bevor Wallach-Semmler und andere Forscher viele verschieden benannte Terpene auf wenige einheitliche zurückführten. Für den auf dem Steringebiet tätigen Chemiker bedeutet die vorliegende Schrift eine große Hilfe, da ihm die Sammlung umfangreichen Schrifttums erspart bleibt. Für die Suche nach neuen Rohstoffen der Sterinherstellung für Synthese und weite Gebiete der Emulsionstechnik ist das vorliegende Büchlein ein guter Wegweiser. Den Kolloidchemiker dürften Angaben über das Emulsionsvermögen der aufgezählten Sterine interessieren. Hierüber findet sich nichts, jedoch dürfte man auf Grund früher erkannter Zusammenhänge zwischen Konstitution und Emulgiervermögen nicht fehlgehen, wenn man den reinen Sterinen das größte Emulsionsvermögen zuschreibt, den hydrierten, wie sie in vielen Pflanzen vorkommen, ein geringeres und den Sterolinen praktisch gar keines, da in ihnen die für die Emulgatorwirkung wesentliche Hydroxylgruppe infolge Glucosidbildung verschlossen ist. Die große Zahl der unter den Sterinen mit aufgeführten Triterpenverbindungen dürfte kein großes Emulgiervermögen haben.

Das vorliegende Büchlein füllt wirklich eine Lücke im Schrifttum aus und gibt viele Anregungen zur weiteren Bearbeitung des aktuellen Gebietes der Sterine.

W. Sandermann (Hamburg)

Advances in Colloid Science. (Fortschritte in der Kolloid-Wissenschaft.) Herausgegeben von E. O. Kraemer, F. E. Bartell und S. S. Kistler. Bd. I, 434 S., 161 Abb. (New York 1942, Interscience Publishers, Inc.) Preis Dollar 3,00.

Der erste Band dieser neuen Serie enthält folgende Beiträge: 1. „Die Messung der Oberfläche sehr feiner oder poröser Substanzen durch Niedertemperatur - Adsorptionsisothermen", von P. H. Emmet, John Hopkins Univ.; 2. „Die Permeabilität als Methode zur Bestimmung spezifischer Oberflächen von Fasern und Pulvern", von R. R. Sullivan und K. L. Hertel, Universit. Teness.; 3. „Eine neue Methode der Adsorptionsanalyse und einige Anwendungen", von Arne Tiselius, Universit. Upsala, Schweden; 4. „Neuere Entwicklungen in der Chemie der Stärke", von K. H. Meyer, Univ. Genf, Schweiz; 5. „Reibungs- und thermodynamische Eigenschaften großer Moleküle", von R. E. Powell und H. Eyring, Princeton Univ.; 6. „Die Konstitution anorganischer Gele", von H. B. Weiser und W. O. Milligan, The Rice Inst.; 7. „Die Aufrahmung von Kautschuklatex", von G. E. Giles und G. M. Kraay, Java; 8. „Strömungsdoppelbrechung und ihre Beziehung zu Teilchengröße und Gestalt", von J. T. Edsall, Harvard Univ.; 9. „Synthetische Ionenaustauscher", von R. J. Myers, Philadelphia; 10. „Das Studium der Kolloide mit dem Elektronen-Mikroskop", von Th. F. Anderson, Nat. Res. Council; 11. „Anomalien in der Oberflächenspannung von Lösungen", von E. A. Hauser, Mass. Institute of Technology. Wir haben es hier mit einer Fülle wichtiger Kolloidprobleme zu tun, die von auf ihren Gebieten als führend anerkannten Wissenschaftlern besprochen werden. Dies allein genügt, dieses Werk all denen, die an den Fortschritten der Kolloidchemie interessiert sind, wärmstens zu empfehlen.

Ernst A. Hauser (Cambridge/Mass. U.S.A.)

Advances in Colloid Science. (Fortschritte in der Kolloid-Wissenschaft.) Bd. II. „Wissenschaftlicher Fortschritt auf dem Gebiet des Kautschuks und synthetischer elastischer Substanzen", herausgegeben von H. Mark-New York, und G. S. Whitby-Akron. 456 S. und zahlreiche Abb. (New York 1946. Interscience Publishers, Inc.) Dollar 7.—

Mit dem frühzeitigen Tod Elmer O. Kraemers am 7. September 1943 hat die Welt wieder einen der Pioniere der Kolloidchemie verloren, und diese von ihm inaugurierte Serie wird immer ein ehrender Gedenkstein für ihn sein. Der nun vorliegende Band enthält folgende Beiträge:

1. „Einleitung", von G. S. Whitby, Universität Akron; 2. „Übergangseffekte zweiter Ord-

nung in Kautschuk und anderen Hochpolymeren", von R. F. Boyer und R. S. Spencer, The Dow Chem. Co.; 3. „Kristallisationsphänomene in natürlichem und synthetischem Kautschuk", von L. A. Wood, Nat. Bur. of Standards; 4. „Das Studium kautschukartiger Substanzen durch Röntgenbeugung", von C. W. Bunn, Imp. Chem. Ind., England; 5. „Thermodynamische Studien an Kautschuklösungen und Gelen", von G. Gee, Brit. Rubber Prod. Assoc., England; 6. „Die Bedeutung von Viskositätsmessungen verdünnter Lösungen von Hochpolymeren", von R. H. Ewart, U. S. Rubber Co., 7. „Die kinetische Theorie der Elastizität des Kautschuks", von E. Guth, H. M. James und H. Mark, Notre Dame und Purdue Universität und Polytechnique Institute of Brooklyn; 8. „Vulkanisation", von E. H. Farmer, Brit. Rubber Manuf. Assoc., England; 9. „Kautschuk-Photogele und -Photovulkanisate", von H. P. Stevens, England und 10. „Verstärkung und andere Eigenschaften von Füllstoffen", von D. Parkinson, Dunlop Rubber Company, England.

Dieser Band enthält zwar eine Fülle sehr wertvoller Beiträge aus der Feder führender Fachleute, doch erscheint es fraglich, ob seine Eingliederung in einer der Kolloidchemie ganz allgemein gewidmeten Serie zweckmäßig war. Der Kautschukchemiker wird viel durch ein Studium dieses Buches gewinnen, der Chemiker auf dem Gebiete hochmolekularer Kunstharze ein wenig. Der eingefleischte Kolloidchemiker hingegen wird eher enttäuscht sein, weil die wichtigsten kolloidchemischen Phänomene, wie Adsorption, Quellung, Dispersion und viele andere in diesen Kapiteln nicht die Beachtung finden, die ihnen zukommen müßte.

Ernst A. Hauser (Cambridge/Mass. U.S.A.)

Colloid Chemistry von Jerome Alexander. Bd. V. Theorie und Methoden. Biologie und Medizin. 1256 S. mit ungezählten Abb. (New York, 1944, Verlag Reinhold Publishing Corporation.) Preis geb. Dollar 20,00.

Im ersten Teil dieses Bandes bespricht W. D. Harkins „Die Oberflächen von festen Stoffen und Flüssigkeiten und Adsorptionsfilme; J. W. McBain „Seifenlösungen als kolloide Elektrolyte"; L. H. Germer „Elektronenbeugung"; G. L. Clark „Mikroradiographie kolloider Substanzen"; A. F. Prebus „Das Elektronen-Mikroskop"; H. Mark „Polymerisation"; E. Guth „Die Elastizität des Kautschuks und kautschukartiger Substanzen"; K. Söllner „Schall- und Ultraschallwellen in der Kolloidchemie"; S. E. Sheppard „Die Kolloidchemie des photographischen Entwicklungsvorganges" und A. van Hook „Liesegang-Ringe". Außerdem finden wir noch eine Anzahl Beiträge über Elektrophorese, Zentrifugierung, Diffusion und Aggregation.

Der zweite Teil ist ausschließlich Problemen der Biologie und Medizin, Viren, Embryonen-Entwicklung, Muskelermüdung, Ursachen der Krebsgeschwüre, Wirkung von Giftgasen und Enzymen gewidmet.

Der Wert dieses Bandes ist unzweideutig und ist mit den folgenden Worten, die aus der Einleitung des Herausgebers übersetzt sind, am besten beschrieben: „Die viel zu allgemein vertretene Ansicht, daß die chemische Analyse oder Separierung einer wirksamen chemischen Substanz ein Ende ist, verliert ihre Berechtigung, wenn wir die so komplizierten Probleme der Biologie und Industrie bedenken. Je mehr wir lernen, umso größere Probleme stellen sich uns gegenüber; ich hoffe, daß dieser Band für alle, die eine Lösung dieser Probleme suchen, von Wert sein wird." Ernst A. Hauser (Cambridge).

Adsorption von Gasen und Dämpfen in Laboratorium und Technik. Von Dr. Karl Bratzler-Frankfurt/M. (Technische Fortschrittsberichte, Band 49.) 8°. VIII, 218 Seiten, mit 97 Abb. (Dresden 1944, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. DM 13.—, geb. DM 14.—.

Während vor einiger Zeit das Bändchen: „Entfärbungs- und Klärmittel" von Aehnelt zur Besprechung vorlag, wird die Reihe weiter fortgeführt, und in relativ kurzer Zeit konnte dem interessierenden Leser eine Schrift mit umfangreichen Untersuchungen über die Adsorption von Gasen und Dämpfen in die Hand gegeben werden. Diese Trennung ermöglicht die Hervorhebung der dynamischen Adsorption, d. h. die Adsorptionsvorgänge in strömenden Gasen und Dämpfen, während die unter dem Begriff statische Adsorption zusammengefaßten Adsorptionsgleichgewichtszustände nur soweit berücksichtigt wurden, als sie als unumgängliches Handwerkszeug für den Adsorptionstechniker angesehen werden müssen. — Einen breiten Raum nimmt die Herstellung und Untersuchung speziell für die Gas- und Dämpfeadsorptionstechnik geeigneter Adsorptionsmittel ein. Der Techniker wird mit großem Interesse die flüssig geschriebenen und mit guten Zeichnungen und Abbildungen versehenen zahlreichen Adsorptionsverfahren lesen; es werden folgende Verfahren besprochen: Das Aktivkohleverfahren — es sind bei diesem streng genommen verschiedene Verfahrensweisen zu unterscheiden, deren Unterschiede in der Hauptsache durch die verschiedenartige Wiederbelebung des Adsorptionsmittels gekennzeichnet sind —, das Kieselgeladsorptionsverfahren, die Adsorptionstechnik mit Aluminiumoxydgel, u. a. Bei dem Aktivkohleverfahren sind folgende Arbeitsweisen einer näheren Betrachtung unterzogen worden: Das Bayerverfahren mit Wasserdampfdesorption, das Heißgasdesorptionsverfahren, das Acticarboneverfahren mit Anwärmung des beladenen Adsorbers durch das im Kreislauf geführte und aufgeheizte Füllgas des Adsorbers und anschließende Wasserdampfdesorption, das Verfahren der isothermen Sorption mit Vakuumdesorption und das Druck-Kälte-Verfahren. — Das Bändchen, das weit über die Fachwelt hinaus empfohlen werden kann, wird abgeschlossen mit 200 Literaturstellen, meist Patenten, sowie einem Namen- und Sachregister. E. Baertich (Hamburg-Bergedorf)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Raether, H. - Berlin, **Über die Struktur vergüteter Steinsalzoberflächen.** (Optik **1**, 296, 1946.)

Das zu Ultrarot-Studien verwandte Steinsalz muß zur Prismen- oder Linsenform geschliffen und poliert werden. Die dadurch erfolgende geringe Aufrauhung der Oberfläche bewirkt eine wesentliche Steigerung der Hygroskopizität gegenüber derjenigen an Spaltflächen. Durch die von Steinheil angewandte Nachbehandlung mit Wasser oder Wärme kann man eine Einglättung der Oberfläche erzielen. In beiden Fällen ist Rekristallisation die Ursache der Vergütung.

Bei der Temperierung bis 500° verdampfen auch bevorzugt die Spitzen und Kanten der rauhen Oberfläche infolge der geringeren Bindungsenergie von deren Atomen. — Das Ziel der Arbeit ist die vergrößerte bildliche Darstellung des jeweiligen Oberflächenreliefs. Drei Verfahren der Elektronenmikroskopie werden benutzt, darunter auch das zuerst von H. Mahl angegebene mit einem Abdruckfilm.

Liesegang † (Bad Homburg).

Bersin, Th. - Marburg/Lahn, **Die Bedeutung der Austauschadsorption für das biochemische Geschehen.** (Naturwiss. **33,** 108, 1946.)

Der gleiche klassisch-chemische Satz wie $BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2\ NaCl$ bleibt erhalten, wenn man das Ba-Ion ersetzen würde durch ein hochmolekulares Riesenkation (ein Basoid). Analoges ließe sich beim Kationenaustausch von dem kolloidgroßen Acidoid sagen. Trotz dieser rein chemischen Einstellung läßt Bersin den Ausdruck Adsorption bestehen. Er schreibt:

$$\text{Basoid}^+ - \text{Anion}^- + \text{Kation}^+ + \text{Anion}^- \underset{\leftarrow}{\overset{1}{\rightarrow}}.$$

$$\text{Basoid}^+ - \text{Anion}^- + \text{Kation}^+ + \text{Anion}^-.$$

Auch in nichtwässriger Lösung sind derartige Umsetzungen bekannt. Hier gibt es allerdings meist keine Ionenreaktionen. Das Feld wird beherrscht von den Dipolen, welche durch gegenseitige Beeinflussung eine Änderung der Polarisation bewirken. So können sich in apolaren Lösungsmitteln die protonenaktiven Stoffe Q und R an einem Permutoid je nach ihrer Polarisation und Polarisierbarkeit verdrängen.

Zu Modellen werden einerseits gröbere Silikate, anderseits kleinermolekulare, gefärbte Kationen, Anionen, Dipole, ferner solche Verbindungen gewählt, die in der Biologie in Betracht kommen könnten. „Kristallviolett, an Floridin adsorbiert, kann in wässriger Lösung durch die verschiedensten Kationen im Sinne der Hofmeister-Reihe verdrängt werden. Hexanitrodiphenylamin, an säurebehandelter Bleicherde adsorbiert, wird ebenfalls im Sinne der Lyotropie von Anionen verdrängt. Schließlich wurde in benzoliger Lösung die Verdrängung des Dimethylaminoazobenzols von Bolus alba durch Dipole untersucht." Beim Schütteln der farbigen Adsorbate mit 10^{-3} Normal-Lösungen in Wasser ergab sich für die Kationen die folgende lyotrope Reihe: Putrescin > Kadaverin > Adermin > Aneurin > Histamin > H^+ > B^{++} > Azetylcholin > Ca^{++} > Mg^{++} > Prostigmin > Atropin > Adrenalin > Eserin. — Bei den Anionen überrascht die starke Wirksamkeit mehrbasischer Säuren und die sehr geringe Verdrängung durch anscheinend stark hydratisierte Oxysäuren. Die Anionenreihe ist: $N(CH_2\ COO—)_3$ > B_4O_7 > $—PO_4—$ > $HPO_4—$ > HO— > F— > Oxalat —> Glyzerophosphat —> Formiat —> Zitrat, Malat. — In benzolischer Lösung sind die tertiären Stickstoffbasen am wirksamsten. An der Spitze stehen einige Alkaloide. Colchizin fällt aus Säureamid ganz heraus.

Die Oberfläche der lebenden Zelle ist stets von Adsorbiertem besetzt. Dabei handelt es sich nicht nur um anorganische Ionen, sondern auch um die bisher kaum beachteten organischen Ionen. Nur bei den Ferment-Substrat-Zwischenverbindungen war das geläufig. — Eine Reihe von pharmakologischen Wirkungen, die man früher mit der Lipoidlöslichkeit in Beziehung zu bringen beliebte, wird sich auf Austauschadsorption zurückführen lassen: auf Verdrängung von Lipoiden aus der Zellgrenzschicht.

Liesegang † (Bad Homburg).

Stranski, I. N., Berlin, **Kondensationsvorgänge aus überhitztem Arsenikdampf.** (Naturwiss. **33,** 220, 1946.)

Aus der Tatsache, daß sich im Vakuum bei 1300° C As_2O_3-Dampf überraschenderweise gerade in der Nachbarschaft des Heizfadens auf der kühleren Glaswand niederschlägt, wird der Schluß gezogen, daß die dissoziierten Moleküle leichter vom Glas adsorbiert werden.

Liesegang † (Bad Homburg).

Bodforss, Sv., Lund, **Die Adsorption von Aminionen an kolloidem Silberjodid.** (Lunds Univ. Arskr. **39,** Nr. 12, 1943.)

Bei der Adsorption von Metanilgelb an ein negatives Ag J-Hydrosol zeigt die Blaufärbung eine elektrostatisch bedingte Deformation der positiv geladenen Farbstoffmizellen an. Metanilgelb wirkt dabei als Schutzkolloid. Die Adsorption ist bei Ag J größer als bei Ag Br und Ag Cl. Durch H_2SO_4 kann man eine ähnliche Bläuung des Metanilgelbs herbeiführen. Hydrochloride von Aminen werden stärker vom Ag J adsorbiert und verdrängen deshalb das Metanilgelb. Die Wirksamkeit der Amine kann bei dem einen um mehrere Zehntausende stärker sein als beim anderen. Gelatine wird viel stärker adsorbiert als Gummi arabicum oder Dextrin. [Vielleicht trägt letzteres bei zur Deutung des guten Tragungsvermögens der Gelatine für Silberhaloide in den photographischen Emulsionen. Ref.] Liesegang † (Bad Homburg).

II. Film- und Fadenforschung.

Sollner, K., Ch. W. Carr u. J. Abrams, **Die Struktur der Kollodiummembran und ihr elektrisches Verhalten.** III—X. (J. Gen. Physiol. **25,** 411, 1942; **26,** 17, 309 u. 369, 1943; **27,** 77, 433 u. 451, 1944; **28,** 1, 1944.)

In den vorangegangenen Veröffentlichungen (**24,** 1 u. 467, 1940; **25,** 7, 1941) war gezeigt worden, daß das elektrochemische Verhalten der Kollodiummembran wenigstens gegenüber starken Elektrolyten, die nur schwach adsorbiert werden, auf das Vorhandensein von sauren Verunreinigungen zurückzuführen ist. Das gilt auch für die schwache Wirkung (gemessen am Konzentrationspotential, anormaler Osmose usw.) von möglichst reinem Kollodium. — Durch Oxydation können saure Gruppen vermehrt, die Aktivität gesteigert werden.

III. Ein sowohl mit dem chemischen Verfahren (Titration) wie mit dem physikalischen (Elektromotorik) nachgewiesener starker Basenaustausch geht zwar meist mit einer hohen Aktivität parallel. Aber es kann auch einmal hohe Aktivität bei nur geringem Basenaustausch vorhanden sein.

VIII. Solche starke Wirksamkeit von wenigen dissoziablen sauren Gruppen ist dann zu erwarten, wenn die minimalen Hohlräume, in welche diese gelagert sind, der Außenflüssigkeit leichter zugänglich sind. (Offenerer Bau.) Deshalb dürfen Austauschversuche nicht zu kurz befristet sein.

IV. Es war bisher gestritten worden um eine Theorie der Lösung in der Kollodiummembran und derjenigen der Poren. Die sollten jetzt heißen: Theorie des Homogenen und der (mizellaren) Struktur.

Als eine durch Oxydation aktiver gemachte Membran von neuem in Äther und Alkohol gelöst und wieder zur Membran vergossen worden war, hatte sie viel an Aktivität verloren. Das ist der Hauptgrund, die Homogen-Theorie zu verlassen und den Sitz der abspaltbaren Säuregruppen in die Interstitien der Zellen zu verlegen.

V. Bis zu einer gewissen, von der Kollodiumsorte abhängigen Dicke nimmt mit ihr die Aktivität zu. Dann aber nicht mehr. Eine schematische Zeichnung (S. 322) erklärt das dadurch, daß bei dünnen Membranen alle Fasermoleküle parallel zur Oberfläche gerichtet sind. Bei dickeren Membranen gibt es dagegen im Innern ein Durcheinander der Lagerung, das geringere Spezifität veranlaßt. Auch das paßt nicht zur Homogen-Theorie.

VII. Die trockene Kollodiummembran ist nicht unquellbar in Wasser, wie es E. Manegold (Kolloid-Z. **61**, 140, 1932) behauptet hatte. Je nach der Kollodiumsorte (wobei die Oxydation wenig Rolle spielt) werden 5 bis 11 Prozent Wasser aufgenommen. Ein Teil intermizellar, ein anderer intramizellar („gebunden").

IX. Typische Hydrophile wie Glyzerin, Glukose, Zitronensäure verhalten sich dabei fast wie Wasser. In typisch karbophilen erfolgt stärkere Quellung. Wenn einige derselben nach Michaelis, Collander und Höber die Permeabilität besonders auffallend erhöhten, so wird das hier durch eine chemische Umsetzung mit der Membran gedeutet.

X. Die Befunde über die Beziehungen der dissoziablen Säuregruppen zur Aktivität würden sich noch besser mit der Selektivitätskonstanten „Ap" von T. Teorell (1935) und K. H. Meyer (1936) in Beziehung bringen lassen, wenn diese Forscher die Strukturverhältnisse berücksichtigen würden.

VI. Eine positiv geladene Membran ließ sich herstellen durch Adsorption der starken Base Protamin (Salmin) an eine Kollodiummembran.

Liesegang † (Bad Homburg).

Carr, W. C., u. K. Söllner. **Die Struktur der Kollodiummembran und ihr elektrisches Verhalten.** XI, XII. (J. Gen. Physiol. **28**, 119 u. 179, 1945.)

XI. Die seit 1925 in den bewundernswerten Arbeiten von L. Michaelis studierten trocknen Kollodiummembranen sind durchlässig für einwertige Kationen starker anorganischer Elektrolyte und undurchlässig für deren Anionen. Aber diese selektive Permeabilität, die bedingt ist durch die in den Membranporen enthaltenen dissoziablen Säuregruppen und die durch sie bedingte negative Ladung, ist für Modellversuche schlecht geeignet, da nur außerordentlich wenig durchtritt und die Membranen bei sehr langer Versuchsdauer leiden. Deshalb die Suche nach Membranen von gleicher Selektivität, aber höherer Durchlässigkeit.

Die Außenseite eines Reagenzglases wird durch zweimaliges Eintauchen in vierprozentiges Kollodium mit einer dünnen Schicht überzogen und darin nach dem Erstarren durch Eintauchen in Wasser oder Äther und Alkohol durch Wasser ersetzt. Oxydierende Aktivierung durch 1 n NaOH (das hier besser ist als $NaBrO_3$). Trocknen bei 30 Prozent Luftfeuchtigkeit. Ehe ein Zerreißen erfolgt, etwas quellen lassen und Abziehen des Säckchens von der Unterlage. Dicke der Schicht 30 μ. Aufbewahren in Wasser, das durch ein Thymolkristall antiseptisch gehalten wird. Solche „megapermselektiven" Membranen lassen einwertige Kationen weit leichter durch als Anionen. Die Durchlässigkeit ist, da es sich hier um „poröse" Membranen handelt, größer als bei den ganz trockenen.

XII. Analog werden megapermselektive positive Membranen hergestellt, die bevorzugt Anionen durchlassen, indem vor dem Trocknen und Abziehen eine Adsorption aus zweiprozentigem Protaminsulfat erfolgt. Bewahrt man solche vor dem Gebrauch nicht in Wasser auf, sondern trocknet sie, so läßt sich wegen geringerer Schrumpfung besser ihre Oberflächengröße bestimmen als bei den stark gerunzelten Membranen und besser ausmessen als bei den nach Verfahren VI hergestellten. [Die Schrumpfung ist geringer, weil sich durch die Vortrocknung auf der Unterlage gewissermaßen ein Rückgrat gebildet hat. — Die Aktivierung, d. h. Schaffung saurer Gruppen in den Membranmizellen durch NaOH ist bemerkenswert. Ref.]

Liesegang † (Bad Homburg).

Schulz, G. V., u. E. Husemann, Mainz, **Über eine langperiodische Struktur der Zellulosemoleküle und der aus Zellulose aufgebauten Pflanzenfasern.** (Z. Naturfschg. **1**, 268, 1946.)

Die aus etwa 3200 in β-glukosidischer Bindung in Glukoseresten bestehenden linearen Kettenmoleküle der Zellulose aus Pflanzenfasern (Baumwolle, Ramie) haben im Gegensatz zu der von der Technik hergestellten Polymerisation eine auffallend gleiche Länge. Wahrscheinlich hängt das damit zusammen, daß in der Technik das Reaktionsgefäß außerordentlich groß ist im Vergleich zum polymerisierten Molekül. In der Pflanze sind dagegen die Bildungsstätten ebenfalls klein, auch dann, wenn man mit Staudinger annehmen würde, daß die Zellulose außerhalb des Protoplasmas gebildet wird. Ein Beitrag zu dem Satz von Frey-Wyssling: „Structura omnis e structura."

Wie sich nicht nur bei schonendem Abbau, sondern auch in Elektronenaufnahmen zeigt, kehren in den Kettenmolekülen der Zellulose in regelmäßigen Abständen von etwa 500 Glukoseresten Lockerstellen wieder. An diesen Stellen, die etwa 62 m μ von einander entfernt sind, ist die Bindung der Glukosereste eine weniger feste. Liesegang † (Bad Homburg).

Schmid, G., u. E. Beutenmüller, Stuttgart, **Einfluß der Temperatur auf den Abbau von linearen Makromolekülen mit Ultraschall.** (Z. Elektrochem. **50**, 209, 1944.)

Annahme, daß das lockere Gel-Gerüst der fadenförmigen Makromoleküle die Schallschwingungen mit anderer Amplitude und Wellenlänge aufnimmt und weiterleitet als das Lösemittel. Beide schwingen deshalb an bestimmten Stellen phasenverschoben. Dadurch Reibung und Zerreißung.

Das kann nur gelten, wenn das Gel-Gerüst ziemlich unbiegsam ist, wenigstens für die kurze Zeitdauer von $3{,}5 \times 10^{-6}$ Sekunden. Vermehrte

Stöße der Lösungsmittelmoleküle auf die Makromoleküle bei steigender Temperatur sollte letztere häufiger verbiegen, sodaß sich der Schwingungszustand der beiden ähnlicher wird.

Tatsächlich vermindert sich beim Anstieg der Temperatur von 40 auf 120° der Abbau durch Ultraschall bei Lösungen von Polystyrol in Toluol oder von Nitrozellulose in n-Butylazetat. Man muß dann aber jene Zerlegung abziehen, welche die Temperaturerhöhung an sich bedingt.

Liesegang † (Bad Homburg).

Rudolph, W.-Karlsruhe, **Fasern von Meerestieren.** (Melliand Textilber. **27**, 287, 1946.)

Die kostbaren Byssusgewänder des Altertums bestanden aus Fäden, welche die Mittelmeer-Muschel Pinna gesponnen hatte. Nach einer Zeitspanne der Nichtbeachtung bekam die Muschelseide im 18. Jahrhundert wieder eine gewisse wirtschaftliche Bedeutung. Sie ist ein dem Seidenfibroin chemisch nahestehendes Eiweiß, das nach der Ausscheidung im Wasser erstarrt. Die natürlichen Fäden erreichen bis zu 70 cm Länge bei einer Dicke von 0,01 bis 0,1 mm. Da ihre Reißfestigkeit diejenige der Seide nicht erreicht, empfiehlt es sich, drei Byssusfäden mit je einem Seidenfaden zu verweben.

Fischhäute gehen jetzt restlos in die Leder- und Leimfabriken. Aber viele Patente haben sich früher mit ihnen als faserlieferndem Material beschäftigt. Es wird angeregt, das daraus hergestellte „Wiking-Eiweiß" zum Überziehen von Zellwolle zu benützen und ihre Verschleißfestigkeit durch diese Animalisierung zu erhöhen.

Liesegang † (Bad Homburg).

III. Kolloidforschung.

Lauffer, M. A., u. W. M. Stanley, **Die Denaturierung des Tabakmosaik-Virus durch Harnstoff.** I, II. (Arch. Biochemistry **2**, 413, 1943.) — J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1793, 1943.)

I. Durch Behandlung mit neutraler 6 m Harnstofflösung verliert das Virus die vorher vorhandene Löslichkeit in verdünnten wässrigen Elektrolytlösungen. Osmotisches Verhalten, Ultrazentrifugierung und Änderung der Strömungsdoppelbrechung zeigen an, daß eine Spaltung in kleinere Moleküle erfolgte. Nukleïnsäure wird abgespalten. Sulfhydrilgruppen machen sich jetzt mehr bemerkbar. Bei vollständiger Denaturierung verliert das Virus sein Infektionsvermögen.

II. Kleine Elektrolytmengen fördern, große hemmen die Reaktion mit Harnstoff. Bis 23° steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Darüber fällt sie. Das wird durch eine Trennung der Reaktion in zwei Abschnitte gedeutet: Erst Herstellung eines zur Denaturierung bereiten Komplexes, dann die Denaturierung selbst.

Liesegang † (Bad Homburg).

Sheppard, S. E., u. A. L. Geddes - New York, **Amphipatischer Charakter von Proteïnen und gewisser syophiler Kolloide, angezeigt durch Absorptionsspektren von Farbstoffen.** (Abridg. sci. Publ. Kodak Res. Lab. **27**, 95, 1945.)

Manche Säure- und Basenfarbstoffe haben in wässriger Lösung andere Absorptionsspektren als in organischen Lösungen. Sie gehorchen dann nicht dem Beerschen Gesetz. Gibt man Gelatine zur wässrigen Lösung von Pinacyanol, so geht das Spektrum in das über, welches sich bei Verwendung organischer Lösemittel zeigt. Im nichtpolaren Ende der Gelatinemizelle wird der adsorbierte Farbstoff so dissoziieren, wie in einer Lage von organischem Lösemittel.

Liesegang † (Bad Homburg).

Garner, F. H., u. A. H. Nissan, **Fließeigenschaften hochviskoser Lösungen von langen Molekülen.** (Nature [London] **158**, 634, 1946.)

Berechnungen, welche hauptsächlich darauf fußen, daß sich wie beim Kautschuk auch hier geknäuelte Moleküle bei Dehnung strecken und daß damit ihre Entropie abnimmt. Bei Bewegung nach Gegenden geringerer Dehnung nimmt die Entropie zu. Diesen Gang findet man, wenn man die gestreckten Moleküle an der Oberfläche des Strahls einer solchen hochviskosen Flüssigkeit mit den mehr geknäuelten im Innern des Strahls vergleicht. Die Oberflächenspannung zeigt die Tendenz der oberflächlichen Moleküle an, sich ins Innere zu begeben. Das wird kompliziert durch Relaxationsvorgänge und Diffusion. U. s. w.

Liesegang † (Bad Homburg).

Förster, Th.-Niedernjesa (Kreis Göttingen), **Energiewanderung und Fluoreszenz.** (Naturwiss. **33**, 166, 1946.)

Nach H. Gaffron u. K. Wohl (1936) wird in einem Komplex kolloider Größe die Energie der von vielen einzelnen Chlorophyllmolekülen adsorbierten Lichtquanten zu einem einzelnen Molekül geleitet und dadurch lokal so angereichert, daß sie zur Reduktion eines CO_2-Moleküls ausreicht. J. Frank (1935) glaubte ohne diese Assimilationseinheit auskommen zu können. Jedenfalls scheint die Gaffron-Theorie nicht die allein mögliche. Förster hält deshalb Ausschau nach ähnlichen Vorgängen an nichtbiologischen Stoffen. Was die Beziehungen zwischen Assoziation und Fluoreszenz betrifft, ist im Referat aus Angew. Chem. **59**, 27 angedeutet. Kolloidchemisch ist noch erwähnenswert die 1920 von F. Weigert gemachte Feststellung, daß Fluoreszein oder Eosin bei Einstrahlung polarisierten Lichtes dann polarisiertes Fluoreszenzlicht aussenden, wenn z. B. durch Zugabe von Gelatine die Zähigkeit der Flüssigkeit so gesteigert ist, daß während der zwischen einer Absorption und Emission erfolgenden Zeit von 10^{-8} Sekunden die Brown-Bewegung nicht ausreicht, die durch die Bestrahlung herbeigeführte Anisotropie zu zerstören.

An Stelle der von G. Scheibe zuerst gemachten Annahme der senkrecht zur Fadenrichtung liegenden Molekularebenen (wie Geldrollen) bei der Assoziation seiner Pseudo-Isozyanine trat später die Annahme einer zur Fadenebene erheblichen Neigung. Dieses Schema, welches mehr den auf einen Draht unregelmäßig aufgespießten Kartenblättern gleicht, wurde notwendig, weil die Elektronenschwingungen eines Einzelmoleküls in der Molekülebene verlaufen, eine Koppelschwingung in einer dazu senkrechten Richtung also unmöglich wäre.

Förster kommt zu der Entscheidung, daß die von Scheibe an Polymeren gefundenen Prinzipien sich schwerlich auf die Assimilation in den Pflanzen anwenden lassen. Denn bei größerer Chlorophyll-Assoziation müßte sein Absorptionsspektrum viel verschiedener sein von dem in verdünnten Lösungen. Wäre jedes Chlorophyll-Molekül genügend tief in einen Eiweißkörper eingelagert oder an einer definierten Stelle einer zusammenhängenden Eiweißstruktur

gebunden, so könnte das auch genügen. Für eine zahlenmäßige Behandlung fehlen jedoch noch die Unterlagen. Liesegang † (Bad Homburg).

Fricke, R.-Stuttgart, **Über aktive γ-Aluminium-Oxyde.** (Z. Naturfschg. **1**, 649, 1946.)

Die erheblich höhere Lösungswärme in HF des bei 500° gegenüber dem bei 900° aus jungem Bayerit gewonnenen γ-Aluminiumoxyd ist nicht durch die geringere Größe der Primärteilchen (3,5 statt 6,5 mμ) bedingt, sondern durch stärkere Gitterstörungen. Liesegang † (Bad Homburg).

Michaelis, L., u. S. Granick-New York, **Metachromasie von Basenfarbstoffen.** (J. Amer. chem. Soc. **67**, 1212, 1945.)

Es war bekannt, daß dieser Farbwechsel zusammenhängt mit einer reversiblen Änderung der Teilchengröße. Hier kommt als neu hinzu der Einfluß eines den Farbstoff adsorbierenden Stoffes. Toluidinblau, Capriblau u. s. w. zeigen bei Adsorption an eine dreiprozentige Lösung von Nukleïnsäure bei pH 4,6 die normale Farbe. Bei Adsorption an Agar-Gel zeigt sich dagegen die Metachromasiefärbung, weil daran die Farbstoffmoleküle zu höheren Polymerisationsstufen aggregieren. Die Adsorptionsbande sind nach der kürzeren Welle hin verschoben und weniger scharf begrenzt.

Auf der Nukleïnsäure fehlt diese Polymerisation. Jedes Kation der Farbstoffe verbindet sich mit einer sauren Seitengruppe der Nukleïnsäure zu einer stöchiometrisch wohl definierten salzähnlichen Verbindung. — Über die Beziehung der chemischen Struktur des Farbstoffs zu seiner Polymerisationsneigung ist noch wenig bekannt. Liesegang † (Bad Homburg).

Birnbaum, H., H. Cohen u. S. S. Sidhu, **Röntgenuntersuchungen über die Farbänderungen von Eisenoxydpigmenten.** (J. appl. Physics. **18**, 27, 1947.)

Gelber synthetischer Goethit wird in einem technischen Betrieb in Mischung mit Ferrosulfat und Abfalleisen während 12 Tagen bei Luftdurchleitung und Erwärmung auf 65° C in ein dunkelbraunes Pigment verwandelt. Feststellung, daß dieses nur auf Teilchenvergrößerung beruht. [Da die Rotfärbung der Achate mit ähnlichen Mitteln herbeigeführt wird, sei auch aufmerksam gemacht auf eine Angabe über Katalysatoren für die Oxydation des Fe SO_4 bei K. A. Kohe, Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **37**, 429, 1945. Ref.] Liesegang † (Bad Homburg).

Clark, J. H., **Denaturierung in Eialbumin mit Harnstoff, Strahlung und Hitze.** (J. Gen. Physiol. **27**, 101, 1943.)

Bei 18° wird eine 0,9prozentige Albumin-Lösung von 20% Harnstoff noch nicht, durch 35% rasch denaturiert. Temperaturerhöhung beschleunigt das. Es bilden sich Komplexe von Harnstoff und Protein, die wegen der zerteilenden Wirkung des Harnstoffs nicht ausflocken können. Auch die Proteinflockung durch Strahlung wird durch Harnstoff verhindert. Bei 40° C werden diese Komplexe noch nicht zerrissen, wohl aber bei 55° bis 58°, sodaß eine Molekülaggregation schon bei einer Temperatur unterhalb der normalen Hitzekoegulation eintritt. Das kann eine Herabsetzung der letzteren vortäuschen. Liesegang † (Bad Homburg).

Clark, J. H., **Der Temperaturkoeffizient der Denaturierung von Eialbumin durch Harnstoff.** (J. Gen. Physiol. **28**, 539, 1945.)

In höheren Harnstoff-Konzentrationen spielen sich zwei entgegengesetzte Vorgänge ab: Die Denaturierung führt zu einer Verminderung der Löslichkeit, zu einem Anstieg der Opaleszenz. Die Spaltung des Moleküls führt zu dem Entgegengesetzten. Beide Prozesse werden durch Erwärmung gefördert. Mit steigender Konzentration steigert sich die Wirkung auf die Spaltung mehr. So kann es zu einem Rückgang der Trübung kommen, welche einen negativen Temperaturkoeffizienten für die Denaturierung vortäuscht. Liesegang † (Bad Homburg.)

IV. Methoden, Apparate, Analyse.

Pfeiffer, H. H.-Bremen, **Polarisationsmikroskopische Messungen zur Lamellardoppelbrechung lipoidfreier Kernmembranen.** (Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. **59**, 217, 1944.)

Entsprechend zunehmendem Plasmorrhyse- und Entquellungsgrade der isolierten Kerne von Zerebralganglienzellen von Helix wechselt die Lage der Kurven der Lamellardoppelbrechung im Koordinatensystem, wenn auch alle den gleichen Fußpunkt haben (vgl. die Kurvenschar für die Stäbchendoppelbrechung der Chloroplasten von Anthoceros, Kolloid-Z. **104**, 62). Nach dem negativ einachsigen Charakter der Doppelbrechung mit radial gelegener optischer Achse wird es sich bei der lipoidfreien Kernmembran um eine Proteinfolie handeln, deren Polypeptidmolekeln parallel zur Oberfläche, aber innerhalb der Lamelle beliebig orientiert verlaufen, und ist das Proteinsystem mit einem solchen der Lipoide koordiniert, welche senkrecht zu den Proteinmolekeln streichen. Die modellmäßige Nachahmung der Erscheinungen an Al_2O_3-Folien der Elektronenmikroskopiker läßt eine „halbquantitative" Anwendung der Wienerschen Mischkörpertheorie auf den mikroskopischen Größenbereich erlaubt erscheinen. Die symmetrische Lage der Kurven wird auf gute Übereinstimmung der Quellwirkung der Imbibitionsmedien und auf die geringe Differenz im polaren Charakter der Gerüstsubstanzen des Mischkörpers und der Imbibitionsmittel [vgl. Frey-Wyssling, Kolloid-Z. **90**, 33 (1940)] zurückgeführt. Pfeiffer (Bremen).

Hanson, H., **Die Cystein-Cytin-Bestimmung mit Phosphor-18-Wolframsäure im lichtelektrischen Kolorimeter nach Havemann.** (Biochem. Z. **318**, 313, 1947.)

Die von Shinohara und von Schöberl modifizierte Folin-Marenzi-Methode gestattet nur in reinen Lösungen die einwandfreie Bestimmung von Cystein, bzw. unter Verwendung von Natriumsulfit auch die von Cystein + Cystin. In Eiweißhydrolysaten verursachen auch Indol, Dioxyphenylalanin und Kreatinin ohne Sulfitzusatz geringe Blauwerte, während mit Sulfit außer diesen Substanzen auch Tryptophan, Phenylalanin, Methionin, Tyrosin und Kreatin mit geringer Blaufärbung reagieren. Durch Zusatz von 1,5 ccm 0,1 m $HgCl_2$-Lösung auf 25 ccm Gesamtvolumen läßt sich die störende Reduktion der Phosphorwolframsäure durch Begleitstoffe weitgehend ausschalten, so daß die nun erhaltene Blaufärbung nahezu vollständig auf Cystin bezogen werden darf. Schultze (Marburg).

Pickels, E. G., **Sedimentation in der Winkel-Zentrifuge.** (J. Gen. Physiol. **26**, 341, 1943.)

An Hämocyanin wird der Nachweis geführt, daß die Ultrazentrifuge mit schräg stehendem

Reagenzglas zur Abschätzung der Molekülgröße brauchbar ist. Die Resultate sind günstiger beim Arbeiten im Vakuum als in der offenen Luft oder einem anderen Gas, weil bei letzterem die durch die Reibung entstehende Wärme zu Konvektionsströmungen Anlaß gibt. Diese Störung läßt sich vermeiden, wenn man mit einem nichtsedimentierenden kleinmolekularen Material (Zucker) ein Konzentrationsgefälle schaffte. Die dadurch herbeigeführte Viskositätssteigerung muß natürlich in Rechnung gesetzt werden.

Besonders Abb. 4 gibt ein schematisches Bild dieser thermischen Konvektion: Fallend auf der nach unten, steigend auf der nach oben gerichteten Seite des Rohrs. [Es ist weder hier noch in anderen Veröffentlichungen über die Zentrifuge damit gerechnet worden, daß die Bedingungen zur Ausbildung von Schichtungen nach dem Prinzip von Uri Lloyd gegeben sind, d. h. ein Zusammentreffen von Konzentrations- und Temperaturgefälle. Ref.]

Liesegang † (Bad Homburg).

Hahn, P. - Göttingen, **Das Arbeiten mit radioaktiven Atomarten.** (Angew. Chem. A. **59**, 2, 1947.)

Die Nachweisbarkeit (Wilson-Kammer oder Zählrohr), die in fast trillionenfach kleinerer Menge als bei gewöhnlichen Atomen auf Grund ihrer Strahlung und deren Reichweite möglich ist, erhält sich auch, wenn man diese Stoffe bis zum Äußersten zerteilt. Was allerdings hier (mit den Anführungszeichen) als „Radiokolloide" bezeichnet wird, hat als Ganzes größere Dimensionen als die kolloiden. Unwägbare Mengen von $RaSO_4$ oder BiOCl, die in größeren Mengen Niederschläge geben würden, lagern sich an Staubteilchen und bilden Teilchen von 30—60 μ, die sich bei längerem Stehen absetzen und dadurch den Gehalt der aufstehenden Flüssigkeit erheblich vermindern. Das in einer Abbildung gezeigte „Vergrößerungsverfahren" besteht darin, sie auf einer photographischen Platte auszubreiten und diese nach einiger Zeit zu entwickeln. Die durch die Strahlung in ihrer Umgebung herbeigeführte Entwickelbarmachung des AgBr kann natürlich nochmals optisch vergrößert werden.

Liesegang † (Bad Homburg).

Wiedemann, E., **Elektrophoreseversuche an Serum und Plasma.** III. (Schweiz. med. Wchschr. **1946**, 241.)

Mit der Ultrazentrifuge gelang es zwar, eine Albumin- von zwei Globulinfraktionen zu trennen, jedoch keine weitere Differenzierung, da es nur auf die Teilchengröße ankommt. Viel reicher ist die Gliederung bei der Elektrophorese, da hier die experimentelle Veränderung der Ladungen die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Proteine weiter auseinander zu ziehen gestattet. Der Ausbau des Verfahrens von A. Tiselius gestattet auch, die Veränderungen in der Zusammensetzung von Serum und Plasma zu verfolgen, welche unter dem Einfluß einer Therapie eintreten.

Liesegang † (Bad Homburg).

Hunger, J., u. R. Seeliger - Greifswald, **Übermikroskopische Reliefdarstellung durch Präge- und Doppelschichtabdrucke.** (Metallfschg. **2**, 65, 1947.)

Weiterentwicklung des von H. Mahl 1940 angegebenen Verfahrens: Abprägung des feinen Reliefs einer Metalloberfläche in Reinst-Aluminium, das dann elektrolytisch oberflächig oxydiert wird. Oxyd- bzw. Prägeabdrucke werden zusätzlich mit einer dünnen Lackschicht überzogen. Liesegang † (Bad Homburg).

Birks, L. S., u. H. Friedman, **Bestimmung von Teilchengrößen aus Verbreiterung von Röntgenlinien.** (J. appl. Physics. **17**, 687, 1946.)

Bei MgO-Teilchen von 10 bis 100 mμ gibt das Röntgenverfahren um nur 10% abweichende Aufschlüsse wie die Elektronenmikroskopie. Bei kleineren Teilchen wird der Unterschied größer.

Liesegang † (Bad Homburg)

V. Kosmische Physik, Mineralogie, Agrikulturchemie.

Graf, L., **Zum Gefügeaufbau der Realkristalle.** (Z. Physik. **121**, 73, 1943.)

Die röntgenographisch feststellbare Mosaikstruktur von kolloider Größenordnung in gegossenen Metallen ist keine primäre Erscheinung, sondern hat sich erst nach dem Wachstum durch plastische Verformung gebildet. Primärer Natur sei dagegen eine bei allen Metallen und auch bei heterogenen Verbindungen zu beobachtende Lamellenstruktur von 10^{-4} bis 10^{-3} mm Lamellendicke. Hierbei handelt es sich um einen kaum vermeidbaren Kristallbaufehler beim Wachstum sowohl aus dem Dampf und der Schmelze als auch bei der Rekristallisation im festen Zustand. Graf will künftig die Bezeichnung Mosaikstruktur hierauf angewandt wissen.

Liesegang † (Bad Homburg).

Regener, E. - Stuttgart, **Über das photochemische" Klima der Erde.** (Naturwiss. **33**, 163, 1946.)

Der geringe Ozongehalt der Atmosphäre hält den größten Teil des Ultravioletts der Sonnenstrahlung von der Erdoberfläche ab. Es besteht die Möglichkeit, daß durch gewaltige Vulkanausbrüche (z. B. Krakatau 1883) so viel feinster Staub in die Stratosphäre gelangt, daß dessen oxydable Bestandteile das Ozon (wenigstens örtlich) vernichten. Liesegang † (Bad Homburg).

Michael, E., u. H. Ossenberg. **Untersuchungen über die Sorption von Kalkverbindungen im Boden.** (Z. Pflanzenernähr. **37**, 16, 1946.)

Wenn die Sorption aus dem Hydroxyd so viel stärker erfolgt als aus dem Chlorid, Azetat und Bikarbonat, so ist dieses eine Sache der OH-Ionen. Denn das gleiche gilt auch für die K- und NH_4-Ionen. Der Gesamtboden verhält sich so ähnlich dem Montmorillonit, daß diesem kolloiden Bodenkomplex die Hauptwirkung zugeschrieben werden kann. Die schon früher zuweilen beobachtete bessere Düngewirkung des Ätzkalks gegenüber der des $CaCO_3$ ist auf eine Austauschadsorption zurückzuführen.

Liesegang † (Bad Homburg).

Mortimer, Cl. A., **Austausch zwischen Schlamm und Wasser in Seen.** (J. Ecology **29**, 280, 1942.)

Unter Mitwirkung jener Schichtungen [die nach dem Prinzip von Uri Lloyd zu erklären sind] kommt es jahreszeitig zu einer Verarmung von O_2 im Schlamm. Dadurch kommt es im Schlamm zu Reduktionen, von denen besonders die Fe-Verbindungen betroffen werden.

Sie werden in der Ferroform abgegeben. Später kommt es auch zur Reduktion von Sulfaten zu H_2S, das in höherer Region mit dem Fe zu Fe S reagieren kann, besonders da durch NH_3-Bildung im Schlamm das pH erhöht wird. Die Adsorption durch diese neugebildeten Kolloide ist von weiterem Einfluß auf den Austausch zwischen Schlamm und Wasser.

Liesegang † (Bad Homburg).

VI. Biochemie und Medizin.

Hobohm, K. O.-Insel Riems bei Greifswald, **Zur Reaktion zwischen Formaldehyd und Glykokoll in einem Absorbatimpfstoff.** (Biochem. Z. **316**, 202, 1944.)

Durch den bei der Herstellung des Maul- und Klauenseuche-Adsorbatimpfstoffs in den Riemser Forschungsstätten zur Einstellung auf das für die Adsorption des Virus an Aluminiumhydroxyd günstige pH 9 benutzten Glykokollpuffer wird ein Teil des zur Virulenzabschwächung zugefügten Formaldehyds seinem eigentlichen Bestimmungszweck entzogen und als Methylenglykokoll gebunden. Die hier näher untersuchte Reaktion zwischen Glykokoll und Formaldehyd führt zu einem von der Temperatur und der Wasserstoffionenkonzentration stark abhängigen Gleichgewicht: $CH_2O + H_2N — CH_2 — COOH \rightleftarrows CH_2 = N — CH_2 — COOH + H_2O$. Mit steigendem pH und fallender Temperatur nimmt die Menge des nach Collins und Hanzlick (J. of biol. Chem. **25**, 231, 1916) bzw. Salkowski (Biochem. Z. **87**, 143, 1918) bestimmten freien Formaldehyds im System ab. Das gleichzeitig im Impfstoff anwesende, den Immunisierungseffekt fördernde Aluminiumhydroxyd trägt infolge eines geringen Gehaltes an Ammonsalzen zu einer weiteren Verringerung an Formaldehyd bei, indem es mit ihm Hexamethylentretramin bildet. Der besondere praktische Vorteil der Verwendung von Glykokollpuffern bei der Herstellung von Virus-Formalinimpfstoffen beruht darauf, daß man den für eine ausreichende Virulenzabschwächung zunächst im Überschuß und am besten bei 25° C zur Einwirkung gebrachten Formaldehyd durch nachträgliches Zufügen von Glykokoll in durch das Massenwirkungsgesetz genau definierten Mengen rechtzeitig wieder beseitigen kann, bevor er eine die Antigenstruktur schädigende Wirkung ausübt. Durch Lagerung bei 30° C erfährt der Impfstoff eine weitere Verbesserung seiner Haltbarkeit, die ebenfalls zum Teil auf eine Herabsetzung freien Formaldehyds zurückgeführt werden kann. Schultze (Marburg).

Wöhlisch, E.-Würzburg, **Über die Alkalireaktivierung des Metathrombins.** (Biochem. Z. **316**, 295, 1944.)

Bei Einwirkung von $^1/_{10}$ n NaOH auf das gleiche Volumen Serum beträgt die Reaktionsdauer der Aufspaltung von Metathrombin in aktives Thrombin und Antithrombin bei 3° C etwa 3 Minuten und bei 37° C sogar nur 1 Minute. Eine länger dauernde Einwirkung des Alkalis, besonders bei höherer Temperatur, führt zu einer Zerstörung des freigesetzten Thrombins, weshalb es sich zur Erzielung eines optimalen Aktivierungsprozesses empfiehlt, die in der Kälte einwirkende Natronlauge nach wenigen Minuten durch äquivalente Säuremengen abzustumpfen.

Die Untersuchungsergebnisse lassen sich gut in ein neues Schema des Gerinnungsvorganges einfügen, bei dem gebührend zum Ausdruck kommt, ob ein Reaktionsteilnehmer auf einen anderen Stoff einwirkt oder ob er selbst eine Umwandlung erleidet.

Schultze (Marburg).

Merten, R., **l- und d-Peptidasen in den Formelelementen des menschlichen und tierischen Blutes.** (Biochem. Z. **318**, 185, 1947.)

Es wird erstmalig gezeigt, daß hämolysierte menschliche Erythrocyten einen gegenüber dem Plasma erhöhten Gehalt an Peptidasen aufweisen. Diese liegen gegenüber den am besten spaltbaren Dipeptidasen l-Alanylglyzin und l-Glyzylalanyl in vollaktivem Zustand vor, während das durch Mangan aktivierbare l-Leuzylglyzin weniger gut gespalten wird. Von den d-Komponenten der Racemate dieser Dipeptide wird nur beim d-Alanylglyzin in Gegenwart von Kobalt eine geringe Spaltbarkeit beobachtet. Die d-Alanylglyzylglyzin spaltende Aminopolypeptidase liegt in den Formelementen vollaktiv vor. Im Serum ist sie nur in Spuren nachweisbar. Fast stets sind die Spaltungswerte der Erythrocytenauszüge von Kranken mit stärkeren Infekten, Entzündungsprozessen und besonders von Krebskranken und Kranken mit lymphatischer Leukämie erhöht. Bei Kaninchen wird die Hydrolyse von d-Di- und Tripeptiden durch parenterale Verabreichung denaturierter Eiweißkörper (Eier-, Leber- und Tuberkelbazilleneiweiß) im Plasma und den Formelementen deutlich erhöht, worin eine Abwehrreaktion gegen das artfremde, fermentfreie Eiweiß zu erblicken ist. Nach Unterbindung einer Nierenarterie und des zugehörigen Ureters sowie nach Muskelquetschung ist ebenfalls eine Steigerung der erwähnten d-Peptidspaltung im Plasma und den Blutkörperchen feststellbar. Schultze (Marburg).

Merten, R., **Abwehrfermentreaktionen gegen Bakterieneiweiß und Bakterientoxin.** (Tuberkelbazillen und Diphtheriebazillen-Eiweiß, Tuberkulin und Diphtherie toxin.) (Biochem. Z. **318**, 198, 1947.)

Nach Injektion von Tuberkel- und Diphtheriebazillen-Eiweiß kommt es bei Kaninchen zu einer am 16. Tage optimalen proteolytischen Abwehrreaktion im Harn. Hierbei wird das injizierte Substrat um das 2—3fache stärker abgebaut als das nicht injizierte Bakterieneiweiß oder Eiereiweiß. Ein relativ geringfügiger unspezifischer Abbau ist auch im Harn unbehandelter Kaninchen nachzuseiwen, ohne daß jedoch innerhalb der Versuchsspanne von 20 Tagen ein Reaktionsmaximum auftritt. Durch die parenterale Einverleibung von 1 g Alt-Tuberkulin oder der winzigen Menge einer d. l. m. roh gereinigten Diphtherietoxins werden sehr starke, aber bereits am 2. bis 4. Tag optimale Abderhalden-Reaktionen gegenüber den injizierten Substraten ausgelöst, während die nicht injizierten Substrate in geringerem Umfange, aber auch mit einer bereits in den ersten Tagen optimalen Wirkstärke abgebaut werden. Durch Formolbehandlung verliert Diphtherietoxin seine spezifische Abwehrfermentwirkung. Leider wurde aber zum Nachweis derselben nur die außerordentlich kleine, einer d. l. m. des unbehandelten Toxins entsprechende Menge Formoltoxoid untersucht und auch keine Kontrollprüfung auf noch vorhandene antigene Wirkung angestellt, so daß die Frage der Identität von Abwehr-Reaktion und Antigen-Antikörperreaktion im Rahmen dieser Veröffentlichung noch nicht diskutiert werden kann.

Schultze (Marburg).

Bagdassarow, A.-Moskau, **Konservierung des Blutes und Blutersatzmittel.** (Dtsch. Gesundheitsw. **1**, 527, 1946.)

Durch Zugabe von Traubenzucker und Natriumzitrat kann das vom Spender gewonnene Blut bis zu 30 Tagen aufbewahrt werden, ohne zu gerinnen und sich zu zersetzen. Die Sterblichkeit von Verwundeten durch Schock in der

Sowjet-Armee ging dadurch von 30 Prozent auf 15 Prozent herunter. — Bei genügendem Vorrat an eigenen Erythrozyten im Körper genügt das Plasma oder Serum, um durch Erhöhung des Blutdrucks den Verwundeten aus dem Schockzustand hinaus zu bringen. Auch Trockenserum wurde angewandt.

Liesegang † (Bad Homburg).

Mommaerts, W. F. H. M., **Über die Natur der bei der Blutgerinnung wirksamen Kräfte.** I., II. (J. Gen. Physiol. **29**, 103 u. 113, 1945.)

I. Aus der hemmenden Wirkung verschiedener anorganischer Elektrolyte wird geschlossen, daß der Übergang von Fibrinogen in Fibrin eine Komplex- oder Autokomplex-Koazervation ist, d. h. eine durch elektrostatische Anziehung bewirkte Aggregation. Das steht nicht im Widerspruch mit einer Denaturierung des Fibrinogens, wenn diese vom Freiwerden ionogener Gruppen begleitet ist.

II. Die primäre Reaktion, die Bildung von Profibrin durch Vereinigung von Thrombin und Fibrinogen, wird verhindert durch Harnstoff, aber nicht durch Neutralsalze. Wahrscheinlich erfolgt sie durch Wasserstoffbrücken. Die zweite Reaktion, die Polymerisation von Profibrin zu Fibrin, wird in der gleichen Weise durch Neutralsalze verhindert wie eine Autokomplex-Koazervation. Es handelt sich um eine elektrostatische Anziehung zwischen den positiven und negativen Ladungen des Profibrins.

Liesegang † (Bad Homburg).

Fischer, M. H., u. W. J. Suer-Cincinatti, **Physiko-chemischer Zustand des Protoplasmas.** (Arch. of Pathology **26**, 51, 1938.)

Im Protoplasma mit seinem Wasser, ebenso im Blut, Lymphe, Milch und Eiweiß des Eis wird alles Wasser als nicht frei, als „gebunden" bezeichnet. Außer dem Wasser sind auch die anderen Protoplasma-Bestandteile nicht frei. Proteïne, Kohlehydrate, Fette, Salze und Wasser sind zu einem Riesenmolekül vereinigt. — Wegen des Fehlens von „freiem" Wasser im Protoplasma sind viele Fermente in ihm mehr zu Synthesen als zu Hydrolysen eingestellt. (Danach dürfte manches Pathologische sich zurückführen lassen auf einen Übergang von Hydratwasser in freies Wasser.) Liesegang † (Bad Homburg).

Hauser, J., **Strahlenbiologische Versuche mit der Vicia Faba equina unter spezieller Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit.** (Dissert. Med. Fak. Bern **1943**.)

Strahlung verschiedener Dosen zwischen 5 und 100 r bei 4 bzw. 11° wachstumreizend, bei 18 bzw. 25° wachstumsvermindernd; die absolute tägliche Längenzunahme wächst anfangs mit steigender Temperatur, vom 3. bis 7. Tage nur noch sehr wenig und schlägt bei 25° in eine Wachstumsverminderung um. (Erklärung: bei hoher Wachstumsgeschwindigkeit finden sich entsprechend viele Mitosen, die besonders strahlungsempfindlich sind, bei geringerer Temperatur ist die Teilungsfreudigkeit der Zellen geringer und werden diese weniger geschädigt.) Der Temperaturkoeffizient zeigt stetigen Verlauf, ist bei niedrigen Temperaturen positiv, bei höheren negativ. — Niedrige Temperaturen hemmen Seitenwurzelbildung, hohe fördern sie; Strahlung schädigt die Seitenwurzelbildung entsprechend zunehmender Dosis. Pfeiffer (Bremen).

Serra, J. A., und A. Queiroz-Lopes-Coimbra, **Direkter Nachweis und Lokalisation von basischen Proteinen in den Chromosomen und im Nukleolus.** (Chromosoma **2**, 576, 1944.)

An den Scheiben der Speicheldrüsenchromosomen (Chironomus) und an mitotischen Chromosomen von Wurzelspitzen (Vicia, Allium) und Nukleolen wird durch die Argininreaktion, die auf Derivate des Guanidins und von Proteinkomponenten nur auf Arginin anspricht, das Vorkommen basischer Proteine nachgewiesen und mit den ultraviolettmikrospektroskopischen Befunden Caspersson's und dem fibrillären Feinbau der Riesenchromosomen (H. Pfeiffer) in Beziehung gesetzt. Pfeiffer (Bremen).

Bauer, H., und J. Le Calvez-Dahlem, **Das Verhalten der Chromosomen von Ascaris megalocephala nach Röntgenbestrahlung.** (Chromosoma **2**, 593, 1944.)

Die Analyse der Dosis-Effekt-Kurve ergibt, daß die röntgeninduzierten Brüche der Chromosomen und Chromatiden auf Zwei-Treffer-Ergebnisse zurückzuführen sind, wobei nach Schätzungen die beiden Treffer in höchstens 5 Min. zeitlichem Abstand erfolgen müssen und keine Einzelionisationen sein können. Auf die hauptsächlich morphologischen Ergebnisse mit höheren Dosen sei hier nur hingewiesen.

Pfeiffer (Bremen).

Seitz, W.-München, **Die Thrombose und ihre Behandlung mit Heparin.** (Z. ges. inn. Mediz. **1**, 18, 1946.)

Die in England jetzt vielfach angewandte intravenöse Injektion von Heparin hindert das Weiterwachsen von Thrombosen dadurch, daß sie das Blut zeitweise ungerinnbar macht. Heparin entfaltet in einer reinen Lösung von Fibrinogen und Thrombin kaum eine Gerinnungshemmung. Diese wird nach A. J. Quick 1938 auf das 300fache gesteigert durch Zugabe von Albumin. Das Gerinnungsferment Thrombin, ein globulinartiges Eiweiß, hat normalerweise eine Affinität zum Fibrinogen, die größer ist als die zum Albumin. Durch Anlagerung des Thrombins an Fibrinogen wird letzteres beschwert, weniger löslich und fällt aus. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Heparin und Albumin ist die Anziehung dieses Komplexes auf Thrombin größer als die des Fibrinogens. Die normale Thrombinwirkung wird damit behindert. Liesegang † (Bad Homburg).

Staudinger, jr.-Brackwede, **Über natürliche Glykogene.** (Angew. Chem. **59**, 30, 1947.)

Bei allen untersuchten Tieren hat das Muskelglykogen ein durchschnittliches Molekulargewicht von 1,5 Millionen. Von der sehr schwer abspaltbaren Phosphorsäure sind etwa 0,05% P vorhanden. In der Leber zeigt das Molekulargewicht dagegen große Schwankungen. Je glykogenreicher die Leber durch Angebot von Kohlehydraten wird, um so mehr stürzt es von 5 auf 23 Millionen, also bis zu dem eines Virus-Proteins. Liesegang † (Bad Homburg).

Rose, H.-Heidelberg, **Behandlung von Fremdkörpern, besonders im Auge, nach dem Überzugprinzip.** (Klin. Wochenschr. **24, 25**, 135, 1947.)

Thiosulfat, das auch vom Auge ausgezeichnet vertragen wird, überzieht Kupfersplitter mit einem Cu-Sulfid-Überzug, der eine Verkupferung von Retina, Linse und Iris verhindert.

Liesegang † (Bad Homburg).

Lammerich, B., **Über Uratzylinder im Harnsediment.** (Ärztl. Wchschr. **1,** 229, 1946.)

Bestätigung der 1908 von F. Pick im Pneumonieharn beschriebenen Zylinder. Ihre Entstehung setzt neben erhöhter Harnsäure noch eine Albuminurie voraus, da das Gerüst der Zylinder aus Eiweiß besteht. Der Harn muß sauer sein, damit die Harnsäure zur Ausfällung kommt. Liesegang † (Bad Homburg).

Glatzel, H.-Flensburg, **Über die Ursachen der Ulkuskrankheit.** (Med. Klinik, **42,** 9, 1947.)

Ulkus-Kranke sollen hiernach in den Kreis jener Labilität vegetativer Funktionen gehören, die v. Bergmann als „vegetative Stigmatisierung" bezeichnet. Bei ihnen sei auch in ulkusfreier Zeit die Durchblutung und Durchlässigkeit von Haut- und Schleimhaut erhöht, ebenso die Schweiß- und Tränendrüsenfunktion. Der psychogalvanische Hautreflex sei verlängert. Seelisch bestehe geringe Vitalität.

Liesegang † (Bad Homburg).

Herzberg, K.-Greifswald, **Virusgrippe — Adsorbatimpfstoff.** (Dtsch. Gesundheitsw. **1,** 697, 1946.)

Zur Immunisierung gegen die epidemische Influenza erwies sich ein an gepuffertes Aluminiumhydroxyd adsorbierter Impfstoff dem nichtadsorbierten gegenüber überlegen. Konservierung erfolgte durch Zusatz von 0,4% Phenol. [Im gleichen Heft S. 704 rät P. Marquardt von der Verwendung des Phenols in Seren ab, da es den Blutdruck stark senkt.] — Die Impfung führt zu einer Steigerung der Virulicidie des Blutes gegenüber Influenzavirus.

Liesegang † (Bad Homburg).

Chow, B. F., u. C. M. Mekel, **Kolloides Penicillin.** (Science [New York] **101,** 67, 1945.)

Um die sonst außerordentlich schnelle Ausscheidung des Penicillins durch die Niere zu verhindern, wird ein Komplex des kristallisierten Penicillins mit dem Albumin des menschlichen Serums geschaffen. (Ein solcher mit den Globulinen bildet sich nicht.) Dann Reinigung mit 50-prozentigem Alkohol. Während die antibiotische Wirkung der Sulfonamide durch Komplexbildung mit Eiweiß aufgehoben wird, erhält sie sich. Nach intramuskulärer Injektion ist die Wirksamkeit anhaltender.

Liesegang † (Bad Homburg).

Osterhout, W. J. V., **Diffusionspotentiale in Modellen und in lebenden Zellen.** (J. Gen. Physiol. **26,** 293, 1943.)

Das von Osterhout 1940 als Modell für gewisse Protoplasma-Oberflächen vorgeschlagene Guajakol bewährt sich in dieser Hinsicht weiter, indem es folgende Eigenschaften zeigt:

1. Durchlässigkeit für Wasser und anorganische Elektrolyte. In stärkerem Maß für lipoidlösliche Stoffe.

2. Durchlässiger für K- als für Na-Salze, für Chloride als für Sulfate.

3. Nach Schütteln mit 0,01 n NaCl und in ein U-Rohr gebracht zwischen wässriger 0,1 n NaCl und 0,01 n NaCl zeigt es auf der verdünnteren Seite positive Ladung im äußeren Stromkreis. Das zeigt eine höhere Durchlässigkeit für Na- als für Cl-Ionen.

4. Nach Schütteln des Guajakols mit 0,1 n NaCl und benachbart einerseits mit wässrigem 0,1 n KCl, anderseits mit 0,1 n Na Cl wird die KCl-Seite für den äußeren Stromkreis negativ. Dieser „Kalium-Effekt" zeigt größere Beweglichkeit des Kaliums an.

Zum Vergleich mit dem bioelektrischen Verhalten von Nitella-Zellen mit ihrer nichtwässrigen Schicht über dem Protoplasma ist Guajakol vorzüglich geeignet. Auch im Lebenden handelt es sich um Diffusionspotentiale.

Liesegang † (Bad Homburg).

Osterhout, W. J. V., **Ein Modell des Kaliumeffekts.** (J. Gen. Physiol. **27,** 91, 1943.)

Das Unterscheidungsvermögen der Zellen von Nitella und Valonia für K^+ und Na^+, das nach dem Waschen mit destilliertem Wasser verloren geht, zeigt sich auch bei der Begrenzung von Nitrobenzol, das vorher mit 1 n KCl geschüttelt worden war, mit wässrigen 1 n KCl- und 1 n NaCl-Lösungen. Es handelt sich nicht um eine größere Beweglichkeit des K^+ im Nitrobenzol. KCl scheint darin mehr (einfache oder komplexe?) Ionen zu bilden als NaCl.

Liesegang † (Bad Homburg).

Osterhout, W. J. V., **Einige Ausblicke auf Sekretion.** I. (J. Gen. Physiol. **30,** 419, 1947.)

Die große Pflanzenzelle Nitella wurde dicht anschließend in die Mitte eines Glasrohrs gebracht, derart, daß man an die beiden Enden der langgestreckten Zelle verschiedene Flüssigkeiten anbringen kann, ohne daß deren Vermischung erfolgt. Läßt man das rechte Ende der Zelle mit Wasser bespülen, das linke mit 0,24 m Traubenzuckerlösung, so tritt Wasser von rechts nach links über, ohne daß sich das Volumen der Zelle ändert. Ersetzt man jetzt die Traubenzuckerlösung durch Wasser, so bewegt sich Wasser vom linken in das rechte Rohr. Lokal im linken Zellteil hatte sich vorher osmotisch Wirksames angereichert, was diese Wirkung veranlaßt. Jedenfalls zeigt es sich, daß eine Zelle aus inneren osmotischen Gründen auf der einen Seite Wasser aufnehmen, auf der entgegengesetzten Seite abgeben kann. Aus einer Gruppe geeigneter Zellen kann man sich eine Drüse aufgebaut denken. — Mit einer abgestorbenen Zelle gelingt der Versuch nicht.

Liesegang † (Bad Homburg).

VII. Technik.

a) Filtrieren, Entstauben etc.

Boemke, F.-Dortmund, **Zur Pathologie der Staubeinatmungskrankheiten.** Medizin. Monatsschr. **1,** 2, 1947.)

Wahrscheinlich sind sowohl mesenchymale wie epitheliale Zellen an der Phagozytose und dem Abtransport des in die tiefen Atmungsgewebe gelangten Staubes aus den Alveolen in das Lungengewebe hinein verantwortlich. (Gewebezüchtung nach Schopper.)

Die verschiedenen Staube schaffen vier anatomische Veränderungen: 1. Lyphangitische Form: Netz- und Maschenwerk der Pleura und Lungenschnittfläche in der Farbe des Staubes. 2. Knotige Form. 3. Diffuse verhärtende Form, bei der ein hartes luftleeres Gewebe entsteht.

4. Kavernöse Form, die mit Gewebszerfall und Höhlenbildung einhergeht.

Zum Silikoseproblem wird der Befund von Doljansky erwähnt, wonach SiO_2 zur Bildung kollagener Faser notwendig ist. Daraus die Folgerung, daß das bei der Silikose neugebildete Bindegewebe weniger eine Abwehrmaßregel des Körpers ist als eine Folge des SiO_2-Reichtums.

Die Entstehung der Mangan-Pneumonie ist noch unklar. Da Thomasschlacke 7% Mn enthält, ist dieses vielleicht schuld an den dadurch so häufig auftretenden Pneumonien. Asbeststaub scheint eine krebserzeugende Wirkung zu haben, die wahrscheinlich nichts mit dem SiO_2-Gehalt zu tun hat, da sonst Krebs häufiger bei Silikose zu finden wäre. — Die entscheidenden Feststellungen über die Wirkungen des ungefetteten Aluminiumstaubes (R. Jäger) sind nicht genannt. Liesegang † (Bad Homburg).

Robson, W. D., **Vorschritt in der Aluminium-Therapie.** (Canad. Inst. Mining Metallurgy **1944,** 172.)

Anwendung der von ihm 1937 mit Denny und Irwin vorgeschlagenen Einatmung von feinem (ungefettetem) Al-Pulver zur Verhinderung von Silikose. 90% der Teilchen sind unter 1 Mikron. Die Reinheit ist 99,8%. Überraschenderweise wurden nur 20% Metall bei 80% Al_2O_3 gefunden.

(D. W. Crombie, Canad. med. Assoc. J. **50,** 318, 1944, berichtet über gute Erfolge bei 34 von 50 Patienten. Die Inhalation dauerte zuerst 5, dann täglich 30 Minuten.)

Liesegang † (Bad Homburg).

Bamberger, P. J., **Aluminium-Therapie bei Silikose.** (Industr. Medicine, **1945,** 477.)

Gardner, J. Ind. Hyg. Toxicol. **26,** 211, 1944, hatte nach unbefriedigenden Ergebnissen bei der Zumischung von Eisenhydroxyd zum Quarzstaub Versuche begonnen mit $Al(OH)_3$. — Von 49 Silikosekranken, welche Bamberger behandelte, erklärten 24 das Eintreten von Erleichterungen. Von diesen hatten 13 Metallpulver, 11 das Hydroxyd inhaliert. Weil letzteres weiß ist, zieht es Bamberger vor.

Liesegang † (Bad Homburg).

b) Metallurgie.

Scheich, E. - Stuttgart, **Über die eutektische Kristallisation.** (Metallforschung, **1,** 1, 1946.)

Ein Überblick über deren viele, auch anormale Formen, die teilweise zu klein sind, um dem Mikroskop zugänglich zu sein und deshalb eine Mitwirkung durch Röntgenspektroskopie oder Elektronenmikroskop erfordern. Der in der Mineralogie gebrauchte Ausdruck „myrmekische Verwachsung" würde besser passen, läßt sich aber jetzt nicht mehr in die Metallkunde einführen. Da die Lamellen oft zu regelmäßig angeordneten Paketen vereinigt sind, schlägt Scheich vor, allgemein von einem „eutektischen Korn" zu sprechen. [Das verlockt aber wohl dazu, sich zu viel auf eine Vorstellung vom Sphärischen einzustellen.]

Die Feststellung von G. Tammann und A. A. Botschwer (1926) bestätigt, daß die beiden Gefügebestandteile eines binären Eutektikums in einheitlicher Front, also gleich rasch wachsen. Zur Erklärung wird mit Tammann (Z. Metallkde. **25,** 236, 1933) ein regelnder Einfluß der Oberflächenspannung angenommen. Auch die Angabe von R. Vogel (1912) wird bestätigt, daß die Lamellen oder Stäbe senkrecht auf der Kristallisationsfront stehen. „Die Entstehung einer eutektischen Struktur entspricht also nicht dem Wachsen eines Baumes durch Anlegung konzentrischer Jahresringe oder der Bildung Liesegangscher Ringe." [Dabei wird aber viel von Übersättigungen gesprochen und besonders Bild 11 würde sich wohl am besten durch rhythmische Kristallisation erklären lassen. Ref.] — Sehr bemerkenswert sind die sechseckigen Spiralen von Bild 1, noch besser von Bild 11 einer Abhandlung von H. Bückle, Seite 46. Liesegang † (Bad Homburg).

Bonhoeffer, C. F. - Berlin, **Erregbarkeit und Rhythmik anorganischer Systeme.** (Angew. Chem. A. **59,** 94, 1947.)

Unter gewissen Bedingungen hängt bei Eisen unter Salpetersäure ein Rhythmus der Aufhebung und Wiederneubildung der passivierenden Schicht damit zusammen, daß sich bei der Auflösung salpetrige Säure bildet, die zur Neubildung der passivierenden Schicht Anlaß gibt.

Liesegang † (Bad Homburg).

Novotny, H. - Stuttgart, **Kavitationsuntersuchungen an Aluminium- und Zinklegierungen.** (Metallforsch. **1,** 182, 1946.)

Erstmalige Untersuchung des Einflusses der Oberflächenbeschaffenheit und des Gefügeanteils bei der Zerstörung eines Werkstoffs durch Kavitation. Primär ausgeschiedene Si-Kristalle in übereutektischen Al-Si-Legierungen werden im Gegensatz zum Eutektikum praktisch nicht angegriffen. Die primär ausgeschiedenen Al-Mischkristalle in Legierungen von Al-Mg oder Al-Cu-Ni werden ähnlich zerknetet oder oberflächlich zerstört wie die Kristalle des Reinaluminiums. Poren und Lunkern äußern sich sehr stark. Kraftstoffe wie Benzin und Benzol wirken schwächer als Wasser.

Liesegang † (Bad Homburg).

c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

Jebsen-Marwedel, H. - Gelsenkirchen, **Qualitative Lösungsmechanik.** I. Kapillare Wirkung auf Anordnung und Schwund von Schlieren in Glas; (Angew. Chemie, Teil B, Bd. 19, Jg. 1947, Nr. 7, S. 86, 16 Abb.) II. Hydrodynamische Wirkung molekularer Kräfte bei kapillaren Vorgängen an löslichen Flüssigkeitspaaren; (Angew. Chemie, Teil B, Jg. 1947, Nr. 9, 25 Abb., darunter 10 Reihenaufnahmen nach dem Schlierenprinzip.)

I. Glasschmelzen bestehen aus unterschiedlichen Raumteilen, deren gegenseitige Lösung sich nur mit starker Verzögerung vollzieht. Sie verhalten sich wie normal lösliche Flüssigkeitspaare im Zeitlupentempo. Durch mikroskopische Beobachtung der Grenzflächen ließ sich ein besonderer Mechanismus der Substanzverteilung erkennen, der von Molekularkräften gesteuert wird, der eigentlichen Lösung durch Diffusion vorangeht und auf den Homogenisierungsprozeß von Einfluß ist. Solche (künstlich angeordneten) Raumteile, die durch geringere Molekularkräfte mit einer kleineren Oberflächenspannung ausgestattet sind, neigen dazu, sich durch Kapillarität über die benetzten Nachbargebiete auszubreiten. Sie bieten dadurch ihrer

Umgebung eine spezifisch vergrößerte Reaktionsoberfläche als Diffusionsbasis dar, die sie rascher zum Verschwinden bringt. Von besonderer Bedeutung dabei ist, daß die sich rasch ausbreitenden Oberflächenhäute nicht, wie bei unlöslichen Flüssigkeitspaaren (Öl: Wasser), auf die Oberfläche beschränkt bleiben, sondern am „Wellenkopf" einen ins Innere der Grundflüssigkeit eindringenden Schlierenschwanz entwickeln, der bei der Begegnung von zwei solchen Einflußbereichen eine regelrechte Aufspaltung der Grundmasse vornimmt und dadurch die zu echter Lösung führende Diffusionsbasis erneut und grundsätzlich erweitert.

II. Der analoge strömungsmechanische Vorgang läßt sich an normalen Flüssigkeitspaaren demonstrieren. Bei Wasser/Essigsäure konnten mit Hilfe der Anordnung des Toeplerschen Schlierenverfahrens praktisch die gleichen Aufspaltungen makroskopisch nachgewiesen werden, wie sie am Glase mikroskopisch beobachtet wurden. Es treten Wirbelbildungen auf, die, z. T. der Schwerkraft entgegengesetzt, die zu lösende Substanz auf dem Strömungswege, jedoch durch Kapillarität verursacht, ihren Partnern einverleiben. Photographische Bildreihen belegen die Vorgänge in verschiedenen, demonstrativ angeordneten Küvettenversuchen mit und ohne Farbreaktionen und verfolgen die Vorgänge bis kurz vor eintretender völliger Homogenität. Autoreferat.

Dietzel, A., **Strukturchemie des Glases.** (Glashütten-Handbuch. Hüttentechn. Ver. d. dtsch. Glasindustrie, Frankfurt a. M. **5**, Nr. 40, 1943.)

Man könnte einige Wissensgebiete je nach der Größe der von jedem behandelten Teilchen in einem mehrstöckigen Haus untergebracht denken: Im Parterre die Lehre von den Elektronen und Verwandten. Darüber die klassische Chemie. Im zweiten Stock die Kolloidchemie. Obgleich Dietzel viel über Viskosität, Oberflächenspannung, Polymerisation und andere Vernetzungen, Permeabilität (für Gase), Solvatation und Elektrophorese berichtet, würde doch alles viel mehr ins Parterre und den ersten Stock als in den zweiten passen. Damit soll gesagt sein, daß diese sonst vorzugsweise von den Kolloidchemikern behandelten Probleme ihre Deutung hauptsächlich durch die Elektronik oder auch durch die klassische Chemie finden. Durch einen näheren Anschluß an die Vereinigten Wissenschaften wird die Kolloidchemie solches weniger als einen Verlust empfinden, sondern als eine Verminderung der Oberflächlichkeit.

Daß Dietzel die Glasfärbung durch kolloides Gold usw. nicht behandelt, deutet darauf hin, daß dieses nicht in die Strukturchemie, sondern in das Fach Kolloidchemie gehört. Was er von Glasfärbungen berichtet, ist wohl in der Hauptsache eine Angelegenheit der Deformation der Elektronenringe.

In der Hauptsache ist es eine Darstellung der Theorie der Netzwerke von $[SiO_4]$-Tetraeder nach W. H. Zachariasen und V. E. Warren. Auch Dietzel tritt für deren vollkommene Umordnung ein. Was in Röntgen-Diagrammen auf Vorhandensein kleiner Kristalle hinweisen könnte, deutet er durch den Anfang einer Entglasung. Es ist wohl mehr eine Bezeichnungsangelegenheit, wenn Warren (1936) bestreitet, daß man die hierbei gefundenen Elementarzellen mit einer Kantenlänge von 1 bis 2 mμ bereits als Kristallit bezeichnen dürfe. [Nach Ansicht des Referenten könnte man mit dem gleichen Recht den Glas- vom Kristallzustand ableiten wie umgekehrt. Vermehren sich die nach Smekal im Realkristall vorhandenen Lockerstellen immer mehr, so kann das schließlich zum Glas führen. Und entglast das Glas immer mehr, so kommt man schließlich zum mikroskopischen Kristall. Die Festsetzung von Grenzen hat hier etwas Willkürliches.]

Die Erhaltung der in der Schmelze vorhanden gewesenen Unordnung beim Abkühlen (Einfrieren) wird in der üblichen Weise durch die rasche Steigerung der Viskosität erklärt. Dietzel führt auf diese Störung der Ordnung allein auch die geringe Dichte des Kieselgläses und die damit zusammenhängende Permeabilität für H_2 und besonders das einatomige H_2 zurück. Innenschrumpfung wird aber auch noch dazu beitragen.

In diese Lücken des Tetraeder-Netzwerkes wie in die eines Schwammes werden manche zusätzlichen Kationen zugelagert. Die Größe der Ionen spielt dabei nicht allein eine Rolle, sondern auch ihre Feldstärke. Durch solche Ausfüllung von Leerstellen wird die Dichte erhöht.

Dieses Thema wird auch im Abschnitt über die Oberflächenspannung der Glasschmelzen berührt. Dietzel findet, daß die Messungen an üblichen Gläsern mit Na_2O oder K_2O nicht mit der Theorie stimmen. „Deshalb darf man annehmen, daß in gewöhnlichen Gläsern die schwachen Alkalien an der Oberfläche angereichert sind, die gewissermaßen wie aus dem Schwamm des Netzwerkes herausgequetscht werden." [Diese andersartige Deutung der Adsorption könne mit einer Abart der Traubeschen Haftdrucktheorie in Beziehung gebracht werden: Treten die Tetraeder des Glasbildners dichter zusammen, so bedingt diese Erhöhung der Kohäsion eine Verminderung der Adhäsion der Fremdstoffe und sie treten an die Oberfläche.] Liesegang † (Bad Homburg).

Reininger, H., **Eine kolloidchemische Theorie über anorganische Bindemittel der Formsande.** (Arch. Metallkunde **1**, 63, 1947.)

Um Gasdurchlässigkeit und Standfestigkeit der Sandmasse herbeizuführen, ist ein Überzug der Quarzkörner mit einer bestimmten Menge des gequollenen und gallertartigen Tons notwendig. Von den Eigenschaften dieser Bindesubstanz hängt es ab, wie viele Sandkörner raumgeometrisch erlaubt sind. Diese Raummenge ist auch abhängig davon, wie sich der Ton in der Hauptsache zum Wasser verhält: Wie viel durch Hydratbildung chemisch oder in den feinsten bis größeren Hohlräumen kapillar festgehalten wird. Die hochquellbaren (amerikanischen natürlichen oder deutschen umgewandelten) Na-Bentonite sind wegen ihrer hohen Quellbarkeit besonders geeignet. Was für die Tone gilt, ist auch für zugesetzten Portland- oder Sorelzement zu beachten.

Liesegang † (Bad Homburg).

Graf, O.-Stuttgart, **Über die Entwicklung der mineralogischen Bindemittel für das Bauwesen.** (Technik **1**, 281, 1946.)

Je feiner der gelöschte Kalk ist, um so ergiebiger wird er im Mauer- und Putzmörtel. Nicht selten sind schwere Putzschäden beobachtet worden, weil frisch gebrannter Kalk ungenügend gelöscht war.

Beim $CaSO_4$ ist die Umbildung des Anhydrits in Doppelhydrat sehr stark abhängig vom Mahlungsgrad. Daraus ergibt sich auch eine Beziehung zur Festigkeit. Ätznatron und Zinksulfat werden als Katalysatoren für die Aufnahme des Kristallwassers empfohlen. [B. Petter, ebenda **2**, 42, 1947, berichtet von weiteren Verwendungsmöglichkeiten des feingepulverten und katalytisch behandelten Anhydrits.]

Liesegang † (Bad Homburg).

d) Photographie.

James, T. H., **Photographische Entwicklung als eine katalysierte heterogene Reaktion.** (Abrid. sci. Publ. Kodak Res. Lab. **25**, 365, 1943.)

Ausbau der Studien von R. Leubner von 1912 über die Einwirkung der Entwickler (von denen hier das Hydroxylamin bevorzugt wird) auf verschiedene Silberverbindungen. Beim AgBr-Korn der photographischen Schicht spielt eine örtliche Entfernung der AgBr von der umhüllenden Gelatine eine wesentliche Rolle. Dort tritt leichter Reduktion durch den Entwickler ein. Diese Stellen können sich während des Verlaufs der Entwicklung vermehren. Dadurch die katalytische Beschleunigung.

Liesegang † (Bad Homburg).

Sheppard, S. H., R. H. Lambert und D. Swinehart, **Die Adsorption von Gelatine an Silberbromid.** (Abrid. sci. Publ. Kodak Res. Lab. **27**, 253, 1945.)

Wird das durch geringen KBr-Überschuß geschützte AgBr-Sol durch sehr geringe Gelatinemengen geflockt, so ist kaum anzunehmen, daß es sich um eine Verdrängung der Bromionen aus der Oberfläche des Korns durch die Gelatine handelt. Vielmehr wird die polare Oberfläche des AgBr-Gitters polare Gruppen der Gelatine adsorbieren, bis die Oberfläche bedeckt ist mit Gelatine, deren polare Gruppen zum AgBr gewandt sind und die hydrophoben nach außen. Da diese elektrodermalen Gruppen sich zusammenlegen, erfolgt Flockung. Bei mehr Gelatine tritt die bekannte Schutzwirkung ein.

Liesegang † (Bad Homburg).

James, T. H., **Der Ladungseffekt bei der photographischen Entwicklung. Rolle der Gelatine.** (Abrid. sci. Publ. Kodak Res. Lab. **26**, 271, 1944.)

In der photographischen Schicht hat das AgBr-Korn eine Adsorptionshülle von Br-Ionen und Gelatine, die beide negativ geladen sind. Dadurch müssen negativ geladene Entwicklerbestandteile elektrostatisch zurückgestoßen, die Entwicklung muß also verzögert werden. Durch Zugabe von Neutralsalz kann dieser Effekt aufgehoben werden.

Liesegang † (Bad Homburg).

Huggins, M. L., **Das photographische latente Bild II.** (Abridg. sci. Publ. Kodak Res. Lab. **25**, 336, 1943.)

Bei R. W. Gurney und N. F. Mott (1938) hieß es: Wanderung der freigewordenen Photoelektronen zu gewissen Stellen des AgBr-Gitters, die sie negativ laden. Wanderung von Ag-Ionen hierhin, die nach ihrer Entladung den Ag-Keim bilden. Die hier vorgetragene Abänderung sagt: Während das normale AgBr (oder AgCl) den B 1-, d. h. NaCl-Typ hat, in dem jedes Ion von 6 anderen Ionen umgeben ist, hat der Belichtungskeim den B 3-, d. h. ZnS-Typ, stabilisiert durch Extraelektronen, vielleicht auch mit Extra-Silberionen. Im Gegensatz zum kompakt gebauten B 1 enthält B 3 Löcher, die negative Ladung tragen. Die vom Entwickler abgegebenen Extraelektronen dringen leichter in B 3 als in B 1 ein. Wanderung von Ag-Ionen und die Bildung eines Ag-Gitters ist die Folge.

Liesegang † (Bad Homburg).

Kopp, Ch.-Schlawe (Pomm.), und G. Möllenstedt-Versmold (Westf.), **Eigenschaften äußerst fein zeichnender photographischer Emulsionen bei Elektronenbestrahlung.** (Optik **1**, 327, 1946.)

Zur Erzielung der hierfür notwendigen Feinstruktur ist ein besonders feinkörniges Silberhaloid notwendig. Bei der alten Lippmann-Platte für die Farbenphotographie betrug das Auflösevermögen 280 Linien/mm. Bei der Mikratplatte der Agfa wurden 500 erreicht. Mit einer Emulsionsschicht von Frieser konnten auf einer 9×12 cm Platte 10000 Buchstaben untergebracht werden. Das entspricht einem Auflösevermögen von 1000. — Mit der Feinkörnigkeit sinkt die Lichtempfindlichkeit erheblich. Während sie aber für Licht um 4 bis 5 Zehnerpotenzen geringer ist als bei den gebräuchlichen Reproduktionsplatten, ist sie für Elektronen nur um 2 bis 3 Zehnerpotenzen niedriger. Das Auflösevermögen der besten Platte liegt sowohl für Licht wie für Elektronen zwischen 1 und 2 Mikron Pulverkörnchen.

Liesegang † (Bad Homburg).

e) Färberei.

Gerstner, H., **Die Wirkung von Proteinabkömmlingen beim Färben. I.** (Melliand Textilber. **28**, 133, 1947.)

Eiweißabbauprodukte von der Art der Paalschen Protalbin- und Lysalbinsäure oder Albuminpepton waren in der Textilfärberei auch versucht worden. So von R. Möhlau 1903 als Schutzkolloid bei der Herstellung eines Indigo-Sols. L. Lichtenstein 1913 und R. Haller 1914 machten hiermit und mit anderen durch sie geschützten Küpenfarbstoffen kapillaranalytische Versuche. Da aber die Präparate von Paal zu teuer waren, bekam die Verwendung derartiger Schutzkolloide und Egalisiermittel erst dann Bedeutung für die Praxis, als C. Bennert 1914 Eiweiße dazu verwandte, die für Ernährung und Viehfütterung nicht mehr in Betracht kamen.

1937 hatte H. Gerstner festgestellt, daß sich beim Abziehen gefärbter Wolle mit Ammoniak eine schlechtere Reißfestigkeit ergab als mit NaOH vom gleichen pH. W. Fischer machte 1941 den Vorschlag, Wolle als Egalisiermittel zu verwenden. Denn die Färber wußten, daß (besonders bei saurer Reaktion) das Bad mit dem Gebrauch besser egalisierend wirke. Ursache war die Abgabe von hydrolisiertem Keratin an das Bad. Fischer berücksichtigte dabei nicht den Befund von Nikolajew (1931), daß z. B. Farbstoffe der Sulfozyaningruppe durch Hydrolysierungsprodukte der Wollfaser zerstört werden. Und das kann gerade zu unegaler Färbung führen. Wie leicht von Wolle etwas in Lösung geht, hat A. Schöberl (1940) gezeigt. Auch die reduzierende Wirkung des so Gelösten auf Farb-

stoffe ist zu beachten. Nach A. E. Mirsky und M. L. Anson (1936) geht diese nicht nur von der SH-Gruppe aus, sondern auch von Tryptophan und Tyrosin. Bei Halbseide können die stark dispergierend wirkenden Hydrolyseprodukte der Seide egalisierend wirken. Das ist bekannt aus der Verwendung der Bastseife als Egalisierungsmittel. Liesegang † (Bad Homburg).

Pottinger, D. T., **Neue Wege der Druckerei.** (Amerikan. Rundschau **1**, 68, 1945.)

Manche gegenseitige Anpassungen des Papiers, der Druckfarbe und der Presse aneinander sind notwendig, um eine Zeitung von 8 Seiten in einer Auflage von 1200000 innerhalb einer Stunde drucken zu können. Die Wissenschaftler werden gerufen, um diese Leistung noch zu übertreffen. Dazu gehört auch das Aufspritzen von einem dünnen Trockenfirnis auf die einseitig bedruckte Rolle, um möglichst bald die andere Seite bedrucken zu können.

Einige Kunststoffe können an Stelle des Letternmetalls treten. Sie leiden weniger unter den Reinigungsmitteln. Wegen ihres geringen Gewichts können die Pressen leichter und leistungsfähiger gebaut werden.

W. A. Huebner plant ein elektrisches Verfahren: Die Druckfarbe soll von den Lettern elektrisch zerstäubt und auf das 3 mm entfernte Papier übertragen werden. Auch für einige photomechanische Verfahren sind wesentliche Änderungen geplant. Liesegang † (Bad Homburg).

f) Gerberei.

Küntzel, A. - Darmstadt, **Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Eiweißkörper unter besonderer Berücksichtigung des Kollagens.** (Handbuch d. Gerbereichemie und Lederfabrikation von W. Graßmann Bd. **1**, Teil 1, S. 511 [Berlin 1943]).

Die mehr als hundert Seiten umfassende Zusammenfassung, welche einen Preis des Frankfurter Kolloid-Instituts erhielt, ist sehr reich an eigenen Forschungen und Ideen von Küntzel. Überall versucht er, die Angelegenheiten im Sinne der klassischen Chemie zu klären. Dazu gesellt sich dann viel Strukturelles. Die analytische Einstellung und die Tendenz, die Vorgänge in Unterabteilungen zu zerlegen, herrscht vor. So zergliedert er den Weg vom Kollagen zu Leim folgendermaßen: a) Natives Kollagen (wobei dichtes und lockeres zu unterscheiden ist), b) Sudreif gemachtes [Behandlung mit $Ca(OH)_2$.] c) „Verleimung" des Kollagens. Durch diese Denaturierung wird es „Gelatine-ähnlich, aber noch nicht mit Gelatine identisch." d) Das Verleimte geht durch Erwärmung in Wasser über in Gelatine. e) Bei Fortschritt der hydrolytischen Spaltung entsteht Leim. f) Das geht weiter bis zur Bildung der nicht mehr gel-bildenden Gelatose. — Da überall polydisperse Systeme vorliegen, gibt es nirgendwo scharfe Abgrenzungen. Ausdrücke wie Mizelle, welche das Vorliegen einer komplexen Ganzheit andeuten sollen, kommen auch dort nicht vor, wo z. B. Teilchen kolloider Größe geschildert werden, die im Kern ein noch fast ungestörtes Kollagen-Gitter zeigen, an der Peripherie aber ungeordnete Einzelmoleküle. Selbst die Benutzung der Ausdrücke Sol-Form und Gel-Form machte für Küntzel bei der Gelatine einige Schwierigkeit. Denn es ergab sich, daß Mizellen der Gel-Form im Sol vorliegen können und umgekehrt.

Auch bei ihm bedeutet das Wort Denaturierung nicht mehr als ein Anderswerden als im nativen Zustand. Und die verschiedenen Änderungen, die beim gelaten Stoff durch Hitze, Harnstoff, Trocknung usw. erfolgen, haben noch den gleichen Namenszusatz. Bei der Hitzeveränderung des Eiklars ist es ein Lockererwerden der geknäuelten Fadenmoleküle, also ein Schritt auf dem Wege zur Verflüssigung. Denn die Koagulation wird im Sinne von Wo. Pauli als eine Folgeerscheinung der Denaturierung aufgefaßt und ebenso das Wirksamwerden der vorher verborgen gewesenen Sulfhydryl-Gruppe im Sinne von E. A. Hopkins und M. L. Mirsky.

Bei der Denaturierung des Kollagens, die bei seiner sogenannten Verleimung der Bildung des Leims vorhergeht, ist dagegen das Primäre ein Schritt zur Verfestigung. Denn bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien geringer Konzentration lockern sich zwar die Querverbindungen, und die hierdurch gleichgeladen gewordenen Fadenmoleküle stoßen sich elektrostatisch gegenseitig ab und es erfolgt eine starke Quellung senkrecht zum Faserverlauf, aber es erfolgt auch eine Kontraktion um ein Drittel in der Faserrichtung durch Faltung oder Knäuelung der vorher gestreckt gewesenen Ketten. So glaubt Küntzel doch, Ähnlichkeiten zu finden bei den scheinbar so verschiedenen beiden Vorgängen.

Nach seiner Klärung der Verschiedenheit der isoelektrischen Punkte des Kollagens (p_H 7,8) und der nach Kälkung gewonnenen Gelatine (bei p_H 5,0) läßt er das verschiedene elektrochemische Verhalten noch als nicht ganz geklärt. Es läßt sich noch nicht entscheiden, wie stark Elektrovalenzen und anderseits Nebenvalenzen in das Verhalten gegen aromatische Farbgruppen oder Gerbsulfogruppen eingreifen.

Das starke Lösevermögen höherer Harnstoffkonzentrationen und ihre Herabsetzung der Verleimungstemperatur beim Kollagen deutet Küntzel durch eine Vernichtung von Wasserstoffbrücken, welche die Peptidbindung vermittelten, infolge der dipoligen Form des Harnstoffs. Der Abstand des C-Atoms im Harnstoff von den N-Atomen ermögliche die Anlagerung an die freigelegten Peptidgruppen. Dadurch wirke er sowohl lösend als emulgierend.

Liesegang † (Bad Homburg).

g) Kautschukchemie.

van Amerongen, G. J., **Durchlässigkeit verschiedener Kautschuke für Gase.** (J. appl. Physics. **17**, 972, 1946.)

Es wird hier unterschieden zwischen dem Diffusionskoeffizienten des Gases in der betreffenden Kautschukart und der Löslichkeit des Gases darin. Die Messung des Durchtritts durch die Membran wurde vereinfacht durch die Feststellung, daß die Gegenwart eines zweiten Gases nicht störend ist. — Der Kautschuk verhält sich gegenüber Gasen wie organische Flüssigkeiten. Die Löslichkeit von H_2 und N_2 darin steigt mit der Temperatur. Die des löslicheren CO_2 fällt. Die Diffussionsgeschwindigkeit vermindert sich mit der Größe der Gasmoleküle. H_2 dringt zwei- bis dreimal schneller durch als O_2, N_2 oder CO_2.

Liesegang † (Bad Homburg).

Wildshut, A. J., **Verhältnis von Kristallinem zu amorphen Komponenten in gedehntem vulkanisierten Kautschuk.** (J. appl. Physics. **17**, 51, 1946.)

Auch bei einer Dehnung auf das Sechsfache ist Zweidrittel noch amorph. Das darin eingelagerte Kristalline ist nun ausgerichtet. Dadurch vermehren sich die Nebenvalenzkräfte.
Liesegang † (Bad Homburg).

h) Leim, Gelatine, Stärke.

Ramisch, W.-Krefeld, **Mastisol-Ersatz durch Tischlerleim.** (Med. Klinik **41**, 297, 1946.)

Der mit Mastisol hergestellte Klebeverband läßt sich bei Amputierten ersetzen durch einen mit Tischlerleim hergestellten. Eine 90 Minuten dauernde Sterilisation bei 120° C der Leimlösung sollte vorhergehen. Zum Wundverschluß aseptischer Operationswunden wurde der Leim nicht verwandt, da er einen zu guten Nährboden für Bakterien abgeben wird. Durch die Löslichkeit in warmem Wasser ist die Ablösung des Verbandes leichter als bei Mastisol.
Liesegang † (Bad Homburg).

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Richter, A., **Verhalten verschiedener Zellwollarten gegen die Formalisierungsreaktion.** Melliand Textilber. **27**, 269, 1946.)

Die Quellverminderung bei Zellwolle nach dem Wasch-Treu-Verfahren von Stockhausen beruht auf der Reaktion der Zellulose mit Formaldehyd unter Bildung von Polyoxymethylenbrücken zwischen den Zellulosemolekülen. Die Prüfung von 30 Zellwollarten ergab ein sehr unterschiedliches Verhalten. Einigermaßen gesichert scheint aber 1. bei niederem Polymerisationsgrad ursprünglich höherer Quellgrad und 2. stärkere Reaktion mit Formaldehyd, 3. Formalisierung erniedrigt die Laugenlöslichkeit. 4. Relative Naßfestigkeit und Röntgenorientierung sind proportional. 5. Aber Quellungsgrad und Röntgenorientierung sind nicht umgekehrt proportional. 6. Geringere Röntgenorientierung braucht die Formaldehydreaktion nicht zu verstärken. 7. Die Röntgenorientierung erklärt nicht die Abweichungen in den Beziehungen des Polymerisationsgrades zur Quellung.
Liesegang † (Bad Homburg).

Strang, P. M., **Über den Einfluß atmosphärischer Störungen in der Textilfabrikation.** (Melliand Textilber. **27**, 280, 1946.)

Aufrauhung der Garne und dadurch Häufung von Fadenbrüchen zu Zeiten magnetischer Stürme in der Atmosphäre. Auch abhängig von deren Ionengehalt. Liesegang † (Bad Homburg).

Unruh, C. C., und W. O. Kenyon - Rochester, New York, **Entstehung und Eigenschaften von oxydierten Zellulosen.** (Textile Res. J. **16**, 1, 1946. — Melliand Textilber. **27**, 315, 1946.)

Die meisten der 120 angeführten Literaturangaben über die Wirkung von durch Wärme, Licht, Luft und Chemikalien herbeigeführten Oxydationen werden kritisch angesehen, weil sie ungenügend definiertes Ausgangsmaterial benutzten. Die 1883 von G. Witz eingeführte Bezeichnung Oxyzellulose wird als zu vielsagend vermieden. Neue Untersuchungsverfahren werden angegeben. Durch die Alkaliempfindlichkeit der oxydierten Zellulose wird die Kupferzahl unsicher. Viskositätsmessungen an den Nitraten oxydierter Zellulosen ergaben bis jetzt die einzigen zuverlässigen Aussagen über die Kettenlängen.

[E. Pacsu, ibid. S. 105 warnt vor der Bestimmung der Aldehydgruppen in oxydierter Zellulose durch alkalische Jodlösungen wegen des fortschreitenden Jodverbrauchs durch Chloroformbildung.] Liesegang † (Bad Homburg).

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben.

Mußgnug, G., **Wasserfreies Wollfett in der Pillenmasse.** (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **87**, 108, 1947.)

Ein Zerfall in spätestens vier Stunden, wie er für die Resorption der inkorporierten Medikamente nötig ist, kann von den nach E. Clever (ebenda **86**, 214, 1946) hergestellten Pillen kaum erwartet werden. Liesegang † (Bad Homburg).

m) Nahrungsmittelchemie, pharmazeutische Präparate.

Groeck, M., **Der Einfluß der Wasser-Um- und -Aufhärtung auf den Kochprozeß.** (Gemeinschaftsverpflegung **1944**, 111.)

Der Zerfall beim Kochen ist kein Gradmesser für das Weichkochen. Denn letzteres kann ohne Zerfall eintreten. Schnelleres Weichkochen erfolgt nach Lochmüller, wenn die Quellung erhöht ist.

Beim Kochen	bei Karbonat-,	bei Sulfat-Härte
Kartoffeln	zerfallen	festfleischiger
Nudeln	klebrigweich	fest
Grießbrei	schwammig	körnig
Blumenkohl	zerfallen	fest zusammen
Semmelknödel	klebrig	fest zusammen.

Den Zerfall pflegt man als sämig zu bezeichnen. In der sämigen Erbsensuppe schwimmen die Schalen frei. Der Inhalt ist in Wasser dispergiert. Bei Sulfathärte behalten dagegen die Erbsen ihre Form. Der Zusammenhang zwischen Inhalt und Schale bleibt. Trotzdem kochen die Erbsen nach Lochmüller rascher weich. — Bei Karbonathärte entsteht eine unlösliche Verbindung des Ca mit der Erbsenschale. Das hemmt den Wasserdurchschnitt. $CaSO_4$ neigt viel weniger dazu. Mit dem leichter durchtretenden Wasser gelangt Ca zum Kern und verfestigt diesen. — Angaben von Heupke können nicht als Gegensatz hierzu angeführt werden. Denn mit seinem $CaCl_2$-Zusatz schaffte er eine Härte von 180°, die in der Praxis nicht annähernd in Betracht kommt. Liesegang † (Bad Homburg).

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

v. Engelhardt, W., **Schleiffestigkeit und Grenzflächenenergie fester Stoffe.** (Naturwiss. **33**, 195, 1946.)

Stützen für die Theorie von F. W. Treston (1922), daß das mit Druck über die Glasoberfläche gleitende und rollende Korn des Schleifmittels in sprödem Glas Spannungen erzeugt, die zunächst zu elastischen Deformationen, dann zu kleinen Brüchen führen. Das gleiche wird auch bei Quarz nachgewiesen. Bei den nichtspröden Metallen schien eine andere Deutungsart näher zu liegen. Aber dann ergab sich doch ein sehr ähnliches Bild. Wahrscheinlich deshalb, weil zuerst durch Deformation eine spröde Oberflächen-[Beilby-]schicht erzeugt wird.

Ferner weitere Ausnutzung der besonders von P. Rehbinder (1931—1936) festgestellten Bedeutung der Schleifflüssigkeiten für die oberflächige Zertrümmerung. Aus den Schleifversuchen kann man wenigstens relative Zahlen über die spezifische freie Grenzflächenenergie fester Körper erhalten. Sie ist gegenüber unipolaren Kohlenwasserstoffen besonders hoch und wird durch Zugabe polarer Molekülarten erniedrigt. Erhöht man ihre Zugabe, so zeigt sich auch beim Schleifen keine weitere Erhöhung des Effektes, d. h. der Verkleinerung des Energieverbrauchs, weil sich die höchstmögliche Konzentration an der Grenzfläche durch Adsorption schon bald hergestellt hatte. Es ist ein Analogon zu der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung kapillaraktiver Lösungen. Auch hier gilt die Regel von Traube.

Die Ausnützung der zur oberflächigen Dispergierung benutzten Energie ist sehr gering. Durch Anpassung der Flüssigkeiten kann der Verbrauch auf die Hälfte und weniger gesenkt werden. In einer Fabrik wurden Porzellanrohre mit Seifenlösung geschliffen. Solche hatte sich beim Schleifen von Messing bewährt. Jedoch ist die Schleiffestigkeit und die spezifische freie Grenzflächenenergie des Porzellans gegenüber Seifenlösung besonders hoch. Auch hier muß man sich vor Verallgemeinerungen hüten.

Liesegang † (Bad Homburg).

Umstätter, H.-Berlin, **Strukturviskosität als Ursache des Schmierwertes.** (Technik **1946**, Nr. 1, 46.)

Die Strukturviskosität, welche bedingt, daß die Viskosität als Funktion des Geschwindigkeitsgefälles bis zu drei Zehnerpotenzen absinken kann, wird im allgemeinen als ein spezielles Attribut der Kolloide angesehen. Demnach sollten nur Öle mit solchen Zusätzen wie sie z. B. die Polyisobutylene darstellen, strukturviskos sein. Umstätter weist dagegen nach, daß die Strukturviskosität eine allgemeine Eigenschaft aller Flüssigkeit ist, gleichgültig, welches Molekulargewicht sie haben. „Jedes rheonome System zeigt eine mit steigendem Geschwindigkeitsgradienten abnehmende Viskosität in einem ganz bestimmten Geschwindigkeitsgefällebereich. Dieses kritische Geschwindigkeitsgefälle liegt um so tiefer, je höher das Molekulargewicht des Systems ist." Liesegang † (Bad Homburg).

Umstätter, H.-Berlin, **Schlüpfrigkeit und Grenzphasenreibung.** (Technik **1947**, Nr. 2, 171.)

Die Schlüpfrigkeit eines Schmiermittels (oiliness octuosité), „die zur Zeit noch als eine der zahlreichen undefinierbaren Eigenschaften der Schmiermittel gilt", wird hier identifiziert mit der Steilheit der Fließkurve. Die relative Grenzphasenreibung ist der Schlüpfrigkeit umgekehrt proportional. Sie nimmt bei den hochmolekularen Fettölen mit der Gleitgeschwindigkeit zu, bei den niedrigmolekularen ab. Sie hängt im wesentlichen ab von der Grenzphasenspannung zwischen Metall und Öl. Durch kapillaraktive Zusätze kann sie erniedrigt werden. Sie wird auch um so mehr erniedrigt, je genauer die thermischen Schwingungsfrequenzen der Öl- und Metallteilchen miteinander übereinstimmen.

Liesegang † (Bad Homburg).

p) Histologische Technik, Färbung und Härtung mikroskopischer Präparate.

Liesegang, R. E.-Bad Homburg, **Trypanblau.** (Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. **59**, 232, 1944.)

Die von W. Pfaff bei Vitalfärbung von der Blutbahn aus erfolgende Rotfärbung des Tuberkulose-Käses ist nach Kapillarversuchen auf Verunreinigung durch einen roten Farbstoff zurückzuführen. Für die Beurteilung des verschiedenen Rot-Gehalts wichtig ist des Verf. bei der Lumineszenz des Primulins beschriebene „Kreuzanalyse" (ebendort **59**, 165, 1943). Der schnelle Farbstoffaufstieg im feuchten Papier läßt in der histologischen Technik neben Diffusion auch kapillares Eindringen von Lösungen in die Gewebe vermuten. Auch das Durchdringen mit pflanzlichem oder mineralischem Öl getränkter Stellen ist von Bedeutung für histologische Färbungen. Farbstoffspeicherungen infolge struktureller und chemischer Veränderungen in der Rinde zwischen abgestorbenen Regionen im „Käse" und normalen Zellen werden als Modell für ein noch unbekanntes Heilmittel genommen, welches sich bei etwa gleicher Teilchengröße eben dort als Schale absetzen und gesunde Zellen vor den Toxinen schützen soll; wechselnde Teilchengröße scheint jedenfalls nicht ganz die eigentümlichen Färbungsergebnisse Pfaffs zu erklären. Es gilt nun, an den Grenzen geschädigter Gewebe nach Möglichkeiten zu suchen, wie Speicherungen und Wegverkürzungen auf Farbstoffe und Medikamente wirken können. Pfeiffer (Bremen).

Liesegang, R. E.-Bad Homburg, **Malachitgrün.** (Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Technik **59**, 236, 1944.)

Die elektrostatische Theorie reicht allein nicht aus zur Deutung der Befunde in Kapillarversuchen mit diesem Farbstoff. Teilweise wird die Wanderungsfähigkeit offenbar von wasserlöslichen Verunreinigungen des Löschkartons beeinflußt, wie denn basische Farbstoffe auch durch Inkrusten auf der Papierfaser fixiert werden können. Um die Deutung müssen wir uns noch bemühen bei der Vorwanderung der Hauptmasse des Malachitgrün (ähnlich wie bei dem sauren Fuchsin S); örtliche Strömungslinien des Lösungswassers scheinen zur Erklärung nicht auszureichen. In Gemischen können sich Farbstoffe in ihren kapillaren Steighöhen gegenseitig beeinflussen, selbst wenn in der Mischung keine Flockung erfolgt. Bei den verschiedenen Beispielen handelt es sich teils um eine gegenseitige Förderung, teils um Hemmungen des kapillaren Aufstieges, welche aus Ladungen allein nicht verständlich sind. Pfeiffer (Bremen).

Küster, E.-Gießen, **Austrocknungserscheinungen und Kohäsionsbewegungen bei Diatomeen.** (Mitt. botan. Inst. Gießen **1946**, Nr. 1.)

Beim Eintrocknen auf dem Objektträger sieht man, wie gewaltsam Luft eindringt, die verkieselte Schale sprengt und besonders bei den Zellen von Oymatepleura die Bruchstücke meist wegschleudert. „Offenbar liegt wie bei den springenden Blättern der Lebermoose eine Kohäsionsbewegung vor."

Auch viele rasch getrocknete Brocken von künstlichen SiO_2-Gelen explodieren geradezu, wenn sie in Wasser gelegt werden. Daß auch hier die zusammengepreßte Luft die Sprengwirkung verursacht, wird durch die Beobachtung an den „osmotischen Blasen" photographischer Papiere noch wahrscheinlicher. Denn meist besteht hier ein größerer Anteil der Blasenfüllung neben der Salzlösung aus der im Papier enthalten gewesenen Luft.

Liesegang † (Bad Homburg).

Gordon, H. K., und R. Chambers, **Teilchengröße saurer Farbstoffe und ihr Diffusionsvermögen in lebenden Zellen.** (J. cellular comparat. Physiol. **17**, 97, 1941.)

Monodisperse saure Farbstoffe von 0,8 (Orange G) und 1,8 m μ Durchmesser (Formviolett 54 B) vermögen (auch bei O_2-Abschluß) in lebende Zellen einzudringen. Für das Flimmerepithel des Froschgaumens darf der Durchmesser 1,3 m μ nicht überschreiten, beim Muskel und der Harnblase des Frosches nicht 1,6 m μ. Es wird angenommen, daß es sich um rein physikalische Vorgänge handelt. Liesegang † (Bad Homburg).

q) Kunststoffe.

Schoeller, J. - Gretesch-Osnabrück, **Beiträge zur Kenntnis des Viskoseverfahrens unter besonderer Berücksichtigung der Filtrierbarkeit der Viskose.** (Dissertation Darmstadt 1945. 133 Seiten).

In der Praxis der Kunstseideherstellung aus Viskose kann es vorkommen, daß die Filtrationsleistung auf etwa ein Fünftel sinkt, weil Unfiltrierbares zugenommen hat, ohne daß man bisher die Gründe dafür angeben konnte. Das Schrifttum hierüber ist schon ziemlich angewachsen (vgl. auch in der Kolloid-Z. Breder **94**, 81, G. Jayme **107**, 163 und **108**, 20, Marschall **108**, 122; in den Koll. Beih. Schramek **40**, 87 u. **42**, 302).

Die eigenen Vorschläge zu einem Untersuchungsverfahren werden eingeleitet von allgemeinen Übersichten über die Chemie und Morphologie der Zellstoffasern und des kolloidchemischen Anteils über Umwandlung in Natronzellulose, Xanthogenat und Lösung des letzteren in Natronlauge. Dabei ergibt sich u. a. der große Unterschied zwischen Buchen- und Filterholzzellstoff, daß bei ersterem die Modellamelle frei von Lignin ist, so daß sie beim Kochen intakt, jedenfalls viel weniger als bei der Filterholzfaser aufgelockert wird. Dieser Strukturunterschied äußert sich natürlich auch bei der Xanthogenierung.

In der Hauptsache lassen sich die Filtrationsschwierigkeiten zurückführen 1. auf eine mangelhafte Reaktionsfähigkeit der Natronzellulose mit CS_2. Diese erweist sich auch als stark abhängig vom Hemizellulosegehalt der Tauchlösung; 2. ist es die Entwicklung zu gewissen spezifischen Oberflächen der Rückstände bei den Lösungsprozessen.

Bemerkenswert ist auch die Beobachtung, daß bei einem mit Methanol-Benzol extrahierten Zellstoff der Anteil an unfiltrierbarer ungelöster Faser anstieg. Zugabe von Abietinsäure zur Mercerierlauge drückte den Wert wieder auf das Normale zurück. Die Harze und Fette setzen die Oberflächenspannung herab und erleichtern damit die Diffusion des CS_2. Ihre Entfernung erhöht den Diffusionswiderstand und damit das Unfiltrierbare. Liesegang † (Bad Homburg).

Schwarz, R. - Lübbecke i. W., **Neues aus der Chemie langkettiger Silicium-Verbindungen.** (Angew. Chem. A. **59**, 20, 1947.)

Mit dem sehr viskosen Öl $Si_{10}Cl_{22}$ hatte Schwarz die bis dahin höchstmolekulare Verbindung der anorganischen Chemie erhalten. Jetzt gelangt er durch weitere Polymerisation zu einer Substanz $Si_{25}Cl_{52}$, die mit ihrem Molekulargewicht 2500 an Polvinylchloride und Kautschuk erinnert. Liesegang † (Bad Homburg).

Boutry, G. A., **Notizen über die Optik organischer Gläser.** (Rev. Opt. theor. Instrum. **20**, 5, 1941.)

Auch hier werden zunächst die meist kolloidchemisch bedingten Nachteile der Kunststoffe hervorgehoben. Die mechanische Empfindlichkeit wird weniger schädlich eingeschätzt, wenn sie in Linsenform im Apparat geschützt sind. Die Gießbarkeit ohne Nachbehandlung ist ein Vorteil vor den Silikatgläsern. In der Durchlässigkeit für Ultraviolett und Ultrarot übertreffen sie oft die anorganischen Gläser. Brechungsindex und Dispersionsvermögen können durch die Art der Polymerisation verändert werden. Die Löslichkeit von Farbstoffen in organischen Gläsern macht sie besonders zur Herstellung von Farbfiltern geeignet. Es besteht auch die Möglichkeit, hierzu dünne Schichten kolloider Metalle aufzutragen.
Liesegang † (Bad Homburg).

Escales, E.-Wiesbaden, **Silikone.** (Kunststoffe **37**, 1, 1947.)

In flüssiger Form besitzen diese organischen Si-Verbindungen im Gegensatz zu den Harzen keinen dreidimensionalen Molekülverband, sondern bilden langgestreckte Kettenmoleküle. Bei einem Silikon von der Viskosität des Wassers liegt der Schmelzpunkt bei — 80°, der Siedepunkt bei + 150°. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist auffallend gering. Die daraus gebildeten Schichten sind unlöslich in Wasser und niedrigen aliphatischen Alkoholen, aber löslich in vielen andern organischen Flüssigkeiten.

Die Anwendung der flüssigen Silikone ergibt sich daher in Fällen, bei denen hydraulische Flüssigkeiten unter sehr niedrigen Temperaturen benötigt werden oder wo ihre Wärmestabilität von Vorteil ist. Andererseits erlaubt die thermische Viskositätskonstanz die Verwendung hochviskoser Silikone in verkleinerten hydraulischen Systemen. Bei starkem Temperaturwechsel sind Silikone Schmiermittel gleichbleibender Leistung. Unterschiede zwischen langsamem und schnellem Umlauf werden bei ihnen ausgeglichen. Die Viskositäten liegen zwischen 10 und 200 Centistokes bei 38° C. Daraus hergestellte Gleitpasten arbeiten zwischen — 40 und + 200° C fast gleich. Als Wasserabweiser verhindern die Silikone Wasserfilme auf Glas und keramischen Oberflächen, was auch für die elektrische Isolierung bedeutsam ist. Schon wenige Teile je Million wirken schaumverhindernd. In der Schweißtechnik verhindern Silikone das Aufsprudeln der Metallschmelze. So kann die Schweißstelle mit spiegelglatter Oberfläche erkalten. Bestreichen der Preßform verhindert das Ankleben der Kunstharze, wodurch die Arbeitsgeschwindigkeit gesteigert werden kann.
Liesegang † (Bad Homburg).

Vieweg, R. und A. Gottwald-Darmstadt, **Isolationsvermögen von Kunststoffen.** (Kunststoffe **33**, 289, 1943.)

Das Isolationsvermögen von Trolitul, Plexiglas und Vinidur gegenüber einer Gleichspannung von 2000 bis 3000 Volt wird dadurch geprüft, daß es als Isolationsring in ein elektrostatisches Voltmeter eingebaut wird. Als Maß der Isolationsfähigkeit bei einer Temperatur von 20° und verschiedener Luftfeuchtigkeit dient die Entladungszeit des Elektrometers. Der Einfluß der Oberfläche wurde durch Vorbehandlung mit festem

Paraffin, Paraffinöl und Schmieröl (mit ungesättigten Bestandteilen) bestimmt.

Es zeigte sich, daß unbeachtet der Oberflächenbehandlung bei 50 Proz. Luftfeuchtigkeit der Widerstand aller 3 Stoffe bei rund 10^{11} Ohm liegt.

Für *Trolitul* sinkt der Wert bei mit festem und flüssigem Paraffin vorbehandelten Oberfläche mit zunehmender Luftfeuchtigkeit nur wenig, bei 90 Proz. beträgt er $5 \cdot 10^{11}$, während die unbehandelte und Schmieröloberfläche bis auf $5 \cdot 10^{11}$ Ohm fällt.

Im Falle des *Plexiglases* ist die Art der drei Vorbehandlungen ohne Einfluß, der 90 Proz.-Wert liegt bei 10^{11} Ohm, während der der unbehandelten Oberfläche tiefer, bei 10^{11} Ohm liegt.

Beim *Vinidur* liegen die Verhältnisse ganz anders, als bei den vorhergegangenen Proben. Die unbehandelte Oberfläche zeigt hier den geringsten Abfall. Das gleiche Verhalten zeigt die mit festem Paraffin behandelte. Die beiden eingeölten Proben fallen hingegen äußerst stark ab. Bei 70 Proz. Luftfeuchtigkeit liegen die Werte bereits bei 10^{11} Ohm. Ein der Feuchtigkeit von 90 Proz. entsprechender Wert konnte daher nicht mehr bestimmt werden. Orthmann (Frankfurt).

Nowak, P., **VDCh-Richtlinien zur Prüfung von Kunststoffen. Prüfverfahren für Vinylchloridpolymerisate für Kunststoffe (Entwürfe).** (Kunststoffe **33**, 297, 1943.)

Vinylchloridpolymerisate.

1. Chemische Prüfungen:

a) pH-Wert des wässerigen Auszuges. b) Chlorionenbestimmung im wässerigen Auszug. c) Thermische Stabilität. d) Aschebestimmung. e) Bestimmung flüchtiger Bestandteile.

2. Physikalische Prüfungen:

a) Siebrückstand. b) Rüttelvolumen. c) Viskosität in Lösung. d) Formbeständigkeit nach Martens.

3. Technologische Prüfungen am gelieferten Material:

a) Verwalzbarkeit und Gelatiniergeschwindigkeit. b) Deformation in Wärme. c) Zugfestigkeit und Bruchdehnung. d) Kälteschlagfestigkeit. e) Spezifischer Widerstand.

Weichgemachte Vinylchloridpolymerisate.

1. Chemische Prüfungen:

a) pH-Wert des wässerigen Auszuges. b) Chlorionenbestimmung im wässerigen Auszug. c) Thermische Stabilität. d) Weichmacherbestimmung. e) Chlorbestimmung. f) Füllstoffbestimmung.

2. Physikalische Prüfungen:

a) Deformation in der Wärme. b) Zugfestigkeit und Bruchdehnung. c) Kälteschlagfestigkeit. d) Spezifischer Widerstand. Orthmann (Frankfurt).

Mark, H., **Zwischenmolekulare Kräfte und das mechanische Verhalten von Hochpolymeren.** (Ind. Engng. Chem. **34**, 1343, 1942.)

Die makromolekularen Stoffe lassen sich ihrem Verhalten nach in drei Gruppen einordnen.

1. Die zwischenmolekularen Kräfte sind gering, und die Molekeln lassen sich schlecht in ein Gitter einordnen, wie z. B. der Kautschuk.

2. Es sind große zwischenmolekulare Kräfte vorhanden und die Molekeln lassen sich gut in ein Gitter einordnen, wie z. B. die Zellulose.

3. In den dazwischenliegenden Fällen hängt das Verhalten von den äußeren Umständen ab, wie z. B. bei den Kunstharzen.

Betragen die zwischenmolekularen Kräfte mehr als 5000 cal/Mol je Gruppe bei unverzweigter Kette, so entstehen typische kristallisierte Stoffe, wie die Zellulose und Polyamide. Diese Größe ist für den Faktor ΔH in dem Ausdruck für die Änderung der freien Energie während der Kristallisation einzusetzen.

Dem Gliede $\tau \Delta S$ entsprechen die geometrischen Abmessungen der Kette. Bei gleichen zwischenmolekularen Kräften geben glatte unverzweigte Ketten Fasern, während sperrige, mit starken Dipolen versehene, die amorphen Polystyrole und Zellulosemischester sind.

An den verschiedenen isomeren Polymerkohlenwasserstoffen läßt sich der Einfluß der Kettenverzweigung auf das mechanische Verhalten gut verfolgen. Je sperriger die Molekel wird, um so kautschukähnlicher wird die Substanz. Bei einer Schmelzentropie von unter 0,85 entstehen kunstharzähnliche Stoffe, von über 0,95 kautschukähnliche. Hieraus läßt sich die Folgerung ziehen, daß es möglich sein müßte, aus allen geraden Kettenmolekeln kautschukähnliche Substanzen herzustellen, wenn man sie so sperrig baut, daß die Schmelzentropie über 0,9 liegt.

Orthmann (Frankfurt).

Wiley, F. E., **Umwandlungstemperatur und Ausdehnungskoeffizient von Kunstharzen.** (Ind. Engng. Chem. **34**, 1052, 1942.)

Ein Kunstharznormalstab wird in ein heizbares Paraffinölbad gehängt und aus der Änderung des Auftriebes mit der Temperatur der Ausdehnungskoeffizient berechnet. Auf diese vor allem für Betriebskontrollen gedachte Weise wurde Polystyrol, Methakrylharz, Zellulosenitrat, Zelluloseazetat, Zelluloseazetat-propionat, Zelluloseazetat-butyrat, Phenolharz, Polymethylmethakrylat und Polyvinylchlorid-azetat gemessen. Der Knickpunkt der Kurven fällt genau mit dem nach den US-Normenvorschriften bestimmten Erweichungspunkt zusammen. Je nach der Art der Kunststoffe lassen sich 3 verschiedene Kurventypen und damit verschiedene Phasenumwandlungen feststellen. Bei der Zellulose tritt oberhalb des ersten Umwandlungspunktes ein erneuter Kurvenknick auf. Dies ist folgendermaßen zu deuten. Nach dem Amorphwerden der Substanz, also der ersten Umwandlung, tritt auf Grund der starken zwischenmolekularen Kräfte Kristallisation ein, der Ausdehnungskoeffizient nimmt ab und es entsteht eine neue Phase. Bei den Styrolen haben wir den ersten Teil des vorigen Bildes, es gibt nur den Übergang fest amorph. Dies äußert sich in dem Kurvenbild, in dem der Ausdehnungskoeffizient größer wird. Die dritte Art ist die der härtenden Harze, der Phenole. Ihr Verhalten ist dem der Zellulose äußerst ähnlich. Bei ihnen tritt gleichermaßen eine Teilschmelze auf, und der Stoff wird bei höheren Temperaturen wieder fest. Nur ist es in diesem Fall auf die Härtung zurückzuführen. Durch die Vernetzung wird die Beweglichkeit der Molekeln stark gehemmt und infolgedessen nimmt der Ausdehnungskoeffizient erneut ab.

Orthmann (Frankfurt).

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen, Am Wettenberg
Anzeigenverwaltung: Otto Specht, Frankfurt a. M.-Eschersheim, Häberlinstraße 45
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Gedruckt bei der Brühlschen Universitätsdruckerei, Gießen

Mitarbeiter dieses Heftes:

Priv.-Dozent Dr. Hans Ammann-Brass, Fribourg/Schweiz — Dr. E. Baertich, Hamburg-Bergedorf — Dr. Peter Brauer, geb. 16. 2. 1911 in Leipzig — Prof. Dr. Ernst A. Hauser, Cambridge, Mass., U. S. A. — Prof. Dr. Lothar Hock, geb. 12. 11. 1890 in Berlin — Dr. phil. habil H. Jebsen-Marwedel, Gelsenkirchen — Julius Kruse, geb. 26. 12. 1909 in Hamburg — Dozent Dr. W. Lautsch, geb. 21. 7. 1912 in Luckenwalde — Prof. Dr. W. W. Lepeschkin, Bethesda, Maryland, U. S. A. — Dr. Dr. R. E. Liesegang †, Bad Homburg v. d. H. — Dr. F. H. Müller, Weilburg/Lahn — Dr. Arnold Münster, geb. 5. 1. 1912 in Oberursel/Ts. — Dr. Hans-Joachim Orthmann, Berlin-Lichterfelde West — Dr. Hans Pfeiffer, Bremen — Prof. Dr. med. Helmut Ruska, geb. 7. 6. 1908 in Heidelberg — Carla Ruska-Menze, geb. 4. 9. 1922 in Frankfurt/Oder — Dr. Dr. habil. W. Sandermann, Hamburg — Dr. H. Schultze, Marburg — Dr. F. Würstlin, Ludwigshafen/Rhein, geb. 22. 1. 1907 — Dr. Ing. Helmut Zahn, geb. 13. 6. 1916 in Erlangen.

Organiker

Fachrichtung Kolloidchemie, mit besonderen Kenntnissen auf dem Gebiete der Saponin-Gewinnung und -Verarbeitung, zum baldigen Eintritt für Werk und Laboratorium in der britischen Zone gesucht.

Bewerbungen mit ausführlichem Lebenslauf, Darlegung beruflicher Ausbildung und Weiterentwicklung unter Angabe bisheriger Arbeitsgebiete und Aufgaben sind zu richten unter S 1051 an **Ann.-Exp. Jak. Vowinckel, Bielefeld**.

Wir suchen für keramische Zwecke

Zirkonoxyd

in größeren Mengen zu kaufen oder zu tauschen

Osram-Einkauf
Berlin NW 87, Helmholtzstraße 4–8.

Steife Gelee und ähnliche Materialien

für technische Zwecke, gießbar, sich setzend in etwa 20–30 Minuten. Rezepte für wohlfeile, möglichst wiederholt brauchbare Ausnützung gesucht. Weitere Einzelheiten von

Wm. Fuhrhop, 53, Canons Drive
Edgware, Middlesex, England

Lösungsmittel, Abfallöle

Dunkelöle, Rückstandsöle, Heizöle sucht laufend

Chemische Fabrik Ernst Vogelmann, OHG.
Heilbronn-Sontheim

Fachzeitschriften aller Berufe

beziehen Sie durch

Julius Richard Hampel
führendes deutsches Fachzeitschriftenhaus
Heidelberg, Brunnengasse 20/24.

Deutscher Fachzeitschriftenprospekt gegen Unkostendeckung DM –.75
Skandinavischer Zeitschriftenprospekt DM 1.50

Soeben erschien:

Anweisungen zum physikalischen Anfänger-Praktikum

von **Professor Dr. M. Czerny**, Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Frankfurt a. M.

unter Mitarbeit von **Dr. H. Müser**, Wiss. Assistent am Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M.

VIII. 114 Seiten, 63 Abbildungen, brosch. DM 8.–

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Frankfurt am Main

Filed in Stacks

GERLING

verdient Vertrauen

Im freien Leistungswettbewerb finden **GERLING VERSICHERUNGEN** *in allen Kreisen Anklang. Man schätzt sie wegen ihrer Leistungskraft und ihrer Anpassungsfähigkeit an besondere Versicherungsbedürfnisse*

SACHVERSICHERUNGEN GERLING-KONZERN LEBENSVERSICHERUNGEN

W

Steiger

liefert sofort wieder

NEUTRASIL Antacidum mit hoher Adsorptionswirkung bestehend aus Magnesiumtrisilikat

OP. 100 g Pulver DM 2.28 lt. AT. m. U.
OP. 100 Tbl. 0,3 g DM 1.50 lt. AT. m. U.

MAX STEIGER u. CO.
ARZNEIMITTELWERKE G.M.B.H
KITZINGEN a/MAIN

Sämtliche Maschinen und Werkzeuge für mechanische Holzbearbeitung

liefert ab Lager und kurzfristig

Reinhold J. Probst G. m. b. H.
Frankfurt / Main - Höchst, Emmerich - Josefstr. 27

RUDOLF MAUER FRANKFURT A. MAIN
Krankenhaus- u. Laboratoriums-Apparate u. Geräte
FESTHALLENGELÄNDE · HAUS OFFENBACH · TELEFON-NUMMER 72141